



Estudio de la adsorción de aniones sobre electrodos metálicos sólidos

Molina, Fernando Víctor
1985

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES**

**ESTUDIO DE LA ADSORCION
DE ANIONES SOBRE ELECTRODOS
METALICOS SOLIDOS**

Registro N° 1922

FERNANDO VICTOR MOLINA

**TESIS
1985**

**1922
Ej: 2.**

Este trabajo de Tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas bajo la dirección del Dr. Dionisio Posadas, y se eleva a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas.

Palabras de Agradecimiento

En el transcurso del considerable esfuerzo que significa llevar a término un trabajo de Tesis, quien lo realiza recurre, de muchas formas distintas, al apoyo o ayuda de diversas personas y entidades, de tal manera que enumerar a todos aquellos que contribuyeron a tal trabajo resulta casi imposible. Por tal razón deseo expresar en forma amplia mi sincero agradecimiento a mis compañeros y personal del INIFTA; al CONICET, por el apoyo brindado a través de sus becas; a las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por haberme permitido realizar este trabajo en el INIFTA; y al Dr. Alejandro J. Arvía, por permitirme el uso de los equipos e instalaciones de dicho Instituto.

Sin embargo, algunas contribuciones particulares, especialmente importantes, no pueden soslayarse, y es por eso que quiero expresar mi particular agradecimiento al Dr. Dionisio Posadas, por su constante ayuda y estímulo; a Ricardo I. Tuccheri y María Inés Florit, junto a quienes realicé la mayor parte de lo presentado en el capítulo V, y con quienes por lo tanto quedo en deuda; y, además de ellos, a Sara Bilmes y Gabriel Gordillo, por muchos y diversos motivos.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES.	3
1. Determinación de Concentraciones Superficiales	3
1.1 Métodos Físicos	3
1.1.1 Radiotrazadores	3
1.1.2 Técnicas Ópticas.	4
1.1.3 Otros Métodos Físicos	5
1.2 Métodos Electroquímicos	5
1.2.1 Capacidad Diferencial y Tensión Superficial	5
1.2.2 Desplazamientos Isoeléctricos de Potencial.	6
1.2.3 Diferencias Relativas de Carga.	8
1.2.4 Otros Métodos Químicos.	9
2. Reseña Bibliográfica	9
III. PARTE EXPERIMENTAL	18
1. Metodología Empleada	18
1.1 El problema de las Impurezas.	18
1.2 El Método de Multipulsos Potenciostáticos	20
2. Instrumentación.	24
2.1 Esquema de las Experiencias	24
2.2 Equipamiento.	24
2.3 Interfases.	26
2.4 Resumen del Método de Medición.	27
3. Resumen de las Condiciones Experimentales.	30
3.1 Experiencias con Platino.	30
3.2 Experiencias con Oro.	31
IV. ESTUDIO DE LA ADSORCION DE ALGUNOS ANIONES SOBRE PLATINO.	33
1. Determinación del Grado de Cubrimiento	33
1.1 Experimental.	33
1.2 Cálculo de las Cargas	34
2. Adsorción de Cloruro sobre Platino	43
2.1 Tratamiento de Datos y Resultados	43
2.1.1 Ajuste de una Ley Cinética.	43

2.1.2 Parámetros Cinéticos	47
2.1.3 Isotermas de Adsorción	52
2.1.3.1 Análisis Preliminar	52
2.1.3.2 Asignación de una Isoterma	57
2.2 Discusión	60
2.2.1 Análisis Cinético	63
2.2.2 Aspectos Termodinámicos	73
3. Casos de H_2SO_4/Pt y $HClO_4/Pt$	76
4. Conclusiones	80
V. DESARROLLO DE UN METODO PARA LA DETERMINACION DEL GRADO DE CUBRI-	
MIENTO	82
1. Generalidades	82
2. Análisis Teórico	82
2.1 Cuasiequilibrio	84
2.2 Irreversible	85
2.2.1 Condiciones de Langmuir	86
2.2.2 Condiciones de Temkin	87
3. Síntesis del Método	98
3.1 Caso de Cuasiequilibrio	98
3.2 Caso Irreversible	98
4. Verificación de la Aplicabilidad del Método	98
4.1 Experimental	99
4.2 Resultados	99
4.2.1 Caso de Bisulfato sobre Oro	99
4.2.2 Perclorato sobre Oro	105
4.2.3 Caso de Perclorato sobre Platino	110
4.3 Discusión	114
5. Conclusiones	121
Bibliografía	123

SÍMBOLOS MAS COMUNES

- a - actividad en fase acuosa (en escala molal).
- A - área del electrodo.
- b - coárea.
- c - concentración molar.
- C - capacidad diferencial.
- D - coeficiente de difusión.
- e - (como subíndice) condiciones de equilibrio.
- e - base de los logaritmos neperianos (2,7182818...)
- E - potencial de electrodo, referido al ENH.
- f - coeficiente de interacción en isothermas de electrosorción.
- F - constante de Faraday (96486,7 C.mol⁻¹).
- g - coeficiente de interacción en isothermas de adsorción.
- G - entalpía libre, o energía libre de Gibbs.
- H - entalpía.
- i - densidad de corriente.
- k - constante de velocidad.
- k - constante de Boltzmann (1,380662.10⁻²³ J/K).
- L - (como supraíndice) condiciones de Langmuir.
- m - concentración molal.
- n - número de moles.
- o - (como subíndice) del óxido.
- p - (como subíndice) de pico.
- q - carga en la interfase.
- Q - carga suministrada al electrodo en una reacción faradaica o pseudofaradaica.
- R - constante de los gases (8,31441 J.K⁻¹.mol⁻¹).
- s - (como subíndice) de saturación.
- S - carga de una monocapa.
- S - entropía.
- t - tiempo.
- T - temperatura absoluta; (como supraíndice) condiciones de Temkin.
- v - velocidad de reacción; velocidad de barrido.
- w - energía de interacción entre partículas adsorbidas.
- ° - (como supraíndice) en ausencia de aniones.

α - coeficiente de simetría.
 β - constante de adsorción; coeficiente de transferencia.
 γ - tensión interfacial; coeficiente de actividad.
 Γ - concentración superficial.
 θ - grado de cubrimiento.
 μ - potencial químico.
 $\tilde{\mu}$ - potencial electroquímico.
 ϕ - presión bidimensional (o de esparcimiento).

Notas:

- i) Se ha utilizado en todos los casos el sistema internacional de unidades.
- ii) Las secciones, figuras y tablas se numeran correlativamente dentro de cada capítulo; cuando en un capítulo se hace referencia a otro se antepone el número de capítulo al de lo referido (por ejemplo, sección II.1.1 para la sección 1.1 del capítulo II) pero dentro de cada capítulo el número del mismo se omite por simplicidad.

CAPITULO I

INTRODUCCION

La adsorción específica, y particularmente de aniones, ha ocupado largamente la atención de los investigadores; una gran parte de los trabajos realizados en este campo está dedicada al mercurio, por su carácter líquido que, por una parte, gracias a la utilización de electrodos goteros, permite el estudio experimental con relativa facilidad, y por otra simplifica el tratamiento teórico por carecer de estructura superficial, como ocurre con los metales sólidos. Sobre estos últimos existe también gran cantidad de trabajos, pero el avance en este campo es relativamente menor debido a las mayores dificultades existentes. Cabe mencionar al respecto que se ha ensayado, con variado éxito, una amplia gama de métodos experimentales en el estudio de este tema, lo que se trata, al igual que la bibliografía y el estado actual del problema, en el capítulo II.

Como se desprende de la reseña mencionada, los resultados hasta el presente son algo dispersos, e incluso en el caso del platino -el más estudiado- quedan aspectos sin dilucidar, particularmente el efecto de la temperatura. En vista de la amplitud de las cuestiones por resolver, resulta obvio que no es posible agotar el tema en un trabajo, y en el presente se ha optado por investigar en profundidad un anión en particular, eligiéndose para ello el cloruro, estudiándose la influencia de la concentración, el potencial y la temperatura -dentro de los rangos accesibles experimentalmente- sobre la cinética y el equilibrio de adsorción. También se han tratado algunos aspectos de la adsorción del HSO_4^- y del ClO_4^- -siempre sobre platino-; en el primer caso variando potencial y temperatura, mientras que en el segundo sólo se hicieron algunos ensayos relacionados con la cinética de adsorción, debido a que este anión (como se ve en el capítulo II) se reduce a cloruro mientras está adsorbido y por lo tanto el problema adquiere otras características que exceden el

marco del presente trabajo. Las cuestiones experimentales se tratan en el capítulo III, mientras que los resultados cálculos y discusión son abordados en el IV.

Por otra parte, se procuró encontrar otras vías de investigación experimental para estas cuestiones, lográndose desarrollar un método para la determinación del grado de cubrimiento, basado en la influencia del adsorbato sobre la cinética de electrosorción de oxígeno, y que se ha encontrado adecuado para el caso del oro, y parcialmente en el platino. Con respecto a este último, debe mencionarse que tal método no resulta aplicable a los casos de cloruro y bisulfato tratados en el capítulo IV, debido a que en medio sulfúrico (que resulta ser el soporte más apto para el estudio del cloruro) dicho método no es factible; y por ello, en esos casos se recurrió al más conocido de medir la disminución relativa de la carga de electrosorción de oxígeno. El desarrollo del método mencionado antes se trata en el capítulo V.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

La adsorción de aniones sobre metales sólidos, especialmente los nobles, comenzó a estudiarse hace ya bastante tiempo por Frumkin y su grupo¹⁻³, y desde entonces ha sido objeto del interés de diversos investigadores. A diferencia del caso del mercurio, donde el uso del electrodo gotero se ha mostrado como un método experimental casi ideal, en los otros metales se ha aplicado una amplia gama de técnicas en procura de superar los inconvenientes surgidos de su estudio (tales como contaminación superficial, dificultad en la determinación del potencial de carga cero, etc.). A continuación se exponen en forma sucinta los métodos más comunmente utilizados, y luego se hace una reseña de los antecedentes bibliográficos y del estado del problema en la actualidad.

1. Determinación de Concentraciones Superficiales

Los métodos empleados en el estudio de la adsorción de aniones pueden dividirse en físicos (como por ejemplo el uso de radiotrazadores o técnicas ópticas) y electroquímicos, que son los más utilizados, e incluyen medidas de capacidad diferencial, tensión superficial, desplazamientos isoeléctricos de potencial y métodos potenciodinámicos.

1.1 Métodos Físicos

1.1.1 Radiotrazadores^{4,5}

Esta técnica consiste en utilizar isótopos radioactivos en el adsorbato (como ser ^{35}S para HSO_4^- o ^{36}Cl en el caso de Cl^-) y determinar la cantidad adsorbida por medio del conteo de la radiación. Tiene la obvia ventaja de ser un método directo (de hecho, el único disponible) para seguir estos procesos, y además no perturba en absoluto el sistema. Por otra parte, tiene la desventaja de que la solución representa un fondo constante el cual, si no se toman precauciones, puede hacerse más importante que la señal de interés; esto implica el uso de electrodos de

gran área específica (alta rugosidad) y/o concentraciones relativamente bajas del adsorbato. Además, la necesidad de conteo durante un cierto tiempo limita su aplicación a sistemas en equilibrio y procesos muy lentos.

Este método ha sido ampliamente utilizado, principalmente por la escuela rusa (Kazarinov y colaboradores⁴) y el grupo de Horanyi; este último ha publicado recientemente una interesante revisión⁶ de lo hecho en este campo.

1.1.2 Técnicas Ópticas

Se ha aplicado la elipsometría⁷ a la adsorción de iones sobre mercurio⁸ y platino⁹ por Chiu y Genshaw y a varios metales por Paik, Genshaw y Bockris¹⁰. Esencialmente, el método supone⁹ que el índice de refracción medido elipsométricamente, n , es debido a una película compuesta de una fracción θ de iones adsorbidos cuyo índice de refracción es n_{ion} y una fracción $1-\theta$ de agua de índice de refracción $n_{H_2O}=1,33$, siendo θ el grado de cubrimiento; o sea que

$$n = n_{H_2O}(1 - \theta) + n_{ion}\theta \quad (1)$$

y se supone además que la película tiene espesor constante e igual al diámetro de los iones adsorbidos; n_{ion} se obtiene usando la ecuación de Lorenz-Lorenz¹¹ a partir de la refractividad molar R :

$$R = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

donde V es el volumen molar.

A causa de las limitaciones involucradas en las suposiciones hechas para llegar a la ecuación (1), este método es bastante limitado y ha sido poco empleado.

También se ha usado la medida de la reflectancia para estos estudios: Adzic y col.¹² la aplicaron al caso de bromuro sobre oro, encontrando una relación lineal entre θ y la variación relativa de la reflectividad.

1.1.3 Otros Métodos Físicos

Un método que se puede mencionar es el de microgravimetría, que fue propuesto por Kanevskii et al.¹³, y que consiste en usar un electrodo de área muy elevada (del orden de 20 m² en la ref.¹³) en sustitución de uno de los platillos de una balanza y seguir las variaciones de peso en el curso de la experiencia. Este método, si bien requiere electrodos de área muy grande, presenta posibilidades atractivas, aunque aparentemente no ha sido utilizado a posteriori.

Por otra parte, recientemente se ha comenzado a emplear técnicas ex-situ, como el monitoreo de la función trabajo, a partir de la comprobación de que al extraer el electrodo de la solución arrastra consigo la parte de ésta que contiene la doble capa²³, con su estructura prácticamente intacta.

1.2 Métodos Electroquímicos

1.2.1 Capacidad Diferencial y Tensión Superficial^{14,17}

Se hace uso aquí de la termodinámica de la interfase, partiendo de la isoterma de adsorción de Gibbs^{17,18}:

$$-d\gamma = \sum_k \Gamma_k d\tilde{\mu}_k \quad (2)$$

(a temperatura y presión constantes) donde γ es la tensión interfacial, Γ_k el exceso superficial relativo de la especie k y $\tilde{\mu}_k$ su potencial electroquímico. En general la (2) puede llevarse a la forma^{14,15}

$$-d\gamma = qdE + \sum_k \Gamma_k d\mu_j \quad (3)$$

donde E es el potencial medido con referencia a un electrodo apropiado, Γ_k los excesos superficiales iónicos y μ_j los potenciales químicos de las sales correspondientes; en la sumatoria de la (3) se incluyen iones del mismo signo solamente, y se ha supuesto que las sales j se forman con un contraión común, con respecto al cual es reversible el electrodo de referencia. En otras condiciones se puede llegar a expresiones similares¹⁵.

En base a la ecuación (3) es posible determinar los Γ_k , midiendo γ o, más comunmente, la capacidad diferencial, que está relacionada con

la tensión superficial por:

$$C = - \left. \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2} \right|_{\mu_K}$$

e integrando dos veces, en distintas condiciones de E y μ_j ; en las medidas de C es necesario conocer dos constantes de integración, que se determinan separadamente, y son el potencial de carga cero E_{zc} y la tensión interfacial en dicho punto, γ_z .

Este método ha sido ampliamente utilizado con mercurio^{14,140}, pero en metales sólidos es de aplicación más difícil debido a la extrema sensibilidad de la capacidad a contaminantes superficiales y a las dificultades en la determinación del E_{zc} , particularmente en metales que electrosorben hidrógeno, como el platino^{16,33,71-75,98-100}; debe recordarse que los métodos experimentales más confiables, usados con mercurio, son inaplicables en metales sólidos¹⁴¹.

1.2.2 Desplazamientos Isoeléctricos de Potencial

Este método, basado en la teoría termodinámica de electrodos reversibles desarrollada por Frumkin²⁰⁻²⁴, fue propuesto^{25,26} y aplicado²⁷⁻³¹ por la escuela rusa. El fundamento es el siguiente^{24,32}: para un electrodo donde ocurre reversiblemente la reacción



para una solución de ácido HA y sal CA, suponiendo que en la capa superficial se encuentran C^+ , A^- , H^+ y H_{ad} , la ecuación de Gibbs se escribe

$$-d\gamma = \Gamma_H d\mu_H + \Gamma_{H^+} d\mu_{H^+} + \Gamma_{C^+} d\mu_{C^+} + \Gamma_{A^-} d\mu_{A^-} \quad (4)$$

donde H representa el H_{ad} , los Γ_i los excesos superficiales relativos al agua, y μ_i los potenciales químicos respectivos. La cantidad de hidrógeno neutralizado adsorbido, Γ_H , está relacionado con la carga Q suministrada al electrodo por²⁰:

$$\Gamma_H = -Q/F \quad (5)$$

y por lo tanto

$$d\mu_H = -F d\phi_r \quad (6)$$

donde ϕ_r es el potencial referido a un electrodo de hidrógeno en la misma solución. De (4), (5) y (6) resulta, suponiendo que los cambios en μ_C y μ_{A-} son pequeños frente a los de μ_{H+} :

$$-dy = Qd\phi_r + \Gamma_{H+}d\mu_{H+} \quad (7)$$

Si se admite que las únicas especies en la capa compacta son H_2O , H y H^+ , entonces²¹

$$\Gamma_{H+} = \Gamma_{H+}^d + \epsilon \quad (8)$$

donde Γ_{H+}^d es el exceso de hidrógeno en la capa difusa y ϵ es la carga libre del lado del metal (esta identificación está condicionada a que otros iones no transfieran carga al electrodo); debe notarse que, estrictamente, ϵ no es una cantidad termodinámicamente definida. Con todo esto, suponiendo que la concentración de la sal es constante y mucho mayor que la de H^+ y la de OH^- , resulta:

$$\left. \frac{\partial \phi_r}{\partial \mu_{H+}} \right|_Q = - \left. \frac{\partial \Gamma_{H+}}{\partial \phi_r} \right|_{\mu_{H+}} \cdot \left[\left. \frac{\partial Q}{\partial \phi_r} \right|_{\mu_{H+}} \right]^{-1} \quad (9)$$

Si se aplica este mismo razonamiento a una solución de ácido HA, en presencia de un gran exceso de otro HB, cuya concentración es constante, y si A^- se adsorbe específicamente, se obtiene, en forma similar a la (9), que

$$\left. \frac{\partial \Gamma_{A-}}{\partial \phi_r} \right|_{\mu_{A-}} = \left. \frac{\partial \Gamma_{A-}}{\partial \mu_{A-}} \right|_Q \cdot \left. \frac{\partial Q}{\partial \phi_r} \right|_{\mu_{A-}} \quad (10)$$

Esta expresión ha sido utilizada para obtener la concentración superficial (en condiciones de equilibrio) de, por ejemplo, bromuro sobre rodio e iridio²⁸; experimentalmente se determina la $\partial Q / \partial \phi_r \big|_{\mu_{A-}}$ midiendo la evolución de ϕ_r con el tiempo cuando circula por el electrodo una densidad de corriente muy baja (del orden de $10^{-6} A \cdot cm^{-2}$ o menor), y $\partial \phi_r / \partial \mu_{A-} \big|_Q$ pasando al electrodo, a circuito abierto, de una solución con una dada concentración del adsorbato a otra de concentración diferente. De este último coeficiente (variación del potencial de electrodo con el potencial químico a carga constante -isoelectrico-) deriva el nombre

del método. En un trabajo de Frumkin y Petrii³³ se encuentran referencias de varias discusiones del mismo.

1.2.3 Diferencias Relativas de Carga³⁴⁻³⁸

En estos casos se estudia por medio de voltamperometría el efecto de los aniones sobre reacciones de electrosorción (generalmente de oxígeno o hidrógeno sobre metales nobles) u otras en las que la carga involucrada sea proporcional al área del electrodo. La suposición básica es que los aniones ejercen un efecto de bloqueo en la superficie del metal impidiendo la electrosorción en el área que ocupan, y entonces la extensión en que tiene lugar dicha reacción se ve disminuida en forma proporcional al grado de cubrimiento de aniones (θ). De aquí resulta inmediato que

$$\theta = \frac{Q^0 - Q}{Q^0} \quad (11)$$

donde Q^0 y Q son las cargas de una monocapa de la especie electrosorbida en ausencia y presencia de aniones, respectivamente. Este método ha sido aplicado particularmente a la electrosorción de oxígeno sobre metales nobles, como oro^{39,40}, platino³⁸, iridio⁴¹, paladio⁴¹ y rodio⁴², y por lo común a aniones cuya cinética de adsorción es lenta (en general, oxoaniones como HSO_4^- , ClO_4^- y H_2PO_4^-), aunque también se ha aplicado a halógenuros³⁸. También se lo ha empleado usando la electrosorción de hidrógeno y la oxidación de algunos compuestos orgánicos³⁸.

Sin embargo, las reacciones mencionadas de hidrógeno y oxígeno (y especialmente esta última) presentan inconvenientes derivados de su naturaleza compleja. En el caso del oxígeno, las curvas voltamperométricas que se obtienen corresponden a una superposición de varios procesos, en algunos casos no bien dilucidados, y en consecuencia resulta difícil conocer el potencial al cual se completa una monocapa⁴³. Esto puede lograrse en el caso de metales que electrosorben hidrógeno (como el platino y su grupo) utilizando la carga correspondiente como referencia; en otros (como el oro⁴⁰) la evaluación de este dato es difícil. También existe la cuestión de si en presencia de aniones la fracción de monocapa ($1 - \theta$) correspondiente se completa al mismo potencial; si existe algún efecto cinético de aquéllos sobre el óxido es muy difícil que esto se cumpla.

En el caso de la electrosorción de hidrógeno, en la mayoría de los casos no se observa una disminución de la carga total sino sólo una redistribución de la misma³⁸; aquí, en principio, podría aplicarse este método a los picos que son inhibidos, pero como en general se superponen parcialmente ello no resulta posible.

En este trabajo se ha utilizado este método aplicado a la electrosorción de oxígeno, usando la carga de los picos de hidrógeno como referencia; las consideraciones particulares se discuten en el capítulo IV.

1.2.4 Otros Métodos Químicos

Se ha propuesto⁷⁰ la titulación potenciométrica isoelectrónica (a circuito abierto) de la solución luego de producida la adsorción, y se la ha aplicado en algún caso⁵² por la escuela rusa, aunque su uso no se ha extendido; al igual que el de desplazamientos isoelectrónicos, requiere electrodos de alta área (acompañado en este caso por un volumen de solución relativamente pequeño) y sólo se puede utilizar para cubrimientos de equilibrio, dada su lentitud.

Otro método nombrado también por investigadores rusos pero que no parece haber sido utilizado es el de raspado del electrodo para obtener, por vía mecánica, un efecto de renovación similar al del electrodo gotero de mercurio, y trabajar, por ejemplo, con medidas de capacidad^{95,96}.

2. Reseña Bibliográfica

Al contrario de lo ocurrido con mercurio, el problema de la adsorción iónica sobre metales nobles no ha tenido un avance sólido basado en una teoría relativamente bien establecida y una metodología experimental capaz de brindar resultados precisos, sino que ha registrado un progreso lento con resultados experimentales muchas veces contradictorios, de manera que aún al presente muchos aspectos son poco conocidos; sin embargo, se ha afirmado ultimamente la idea de que muchos de los problemas encontrados provienen de la fuerte influencia de la estructura superficial del electrodo, factor que antes era poco tenido en cuenta⁴⁴⁻⁴⁶.

La mayoría de los trabajos dedicados a este tema se han hecho con platino, a causa tanto de su interés desde el punto de vista electroquímico, como de la facilidad de obtener, por platinado, electrodos de al-

ta área, lo cual es necesario para métodos experimentales como el de radiotrazadores. En lo que sigue, y a causa de ello, se tratará en primer lugar lo investigado en este metal.

Históricamente, luego de los primeros trabajos de Frumkin y colaboradores¹⁻³, en los que se estudiaba el efecto de los aniones sobre la electrosorción de hidrógeno y oxígeno, y los de Breiter^{47,48}, que investigaba cualitativamente la adsorción de halogenuros por voltametría cíclica, el primer estudio cuantitativo fue hecho por Gilman³⁴ utilizando medidas de disminución de carga de oxígeno, con un programa de pulsos potenciodinámicos, aplicados a la adsorción de cloruro y de H_2PO_4^- con HClO_4 como electrolito soporte. Gilman informa hallar control difusional ($\Delta Q \propto t^{1/2}$) en la cinética; y una isoterma logarítmica para cloruro en el rango de concentraciones de 10^{-5} a 10^{-3} M, con una dependencia aproximadamente lineal con el potencial entre 0,2 y 0,8 V respecto de hidrógeno normal. Aunque los resultados discrepan con los obtenidos posteriormente por otros autores, este trabajo es importante por introducir la aplicación del método de multipulsos potenciostáticos al estudio de la adsorción de aniones.

Al mismo tiempo, Balashova, Kazarinov y col. iniciaron una serie de estudios^{4,49-56} de adsorción de aniones y cationes sobre platino platinado empleando radiotrazadores, línea que también seguirían Horanyi y su grupo^{6,57-59} quienes además investigaron el efecto de diversos compuestos orgánicos^{60,61}, y de la introducción de algunos cationes⁶²⁻⁶⁹ en la adsorción de aniones. Como se mencionara en 1.1.1, estos estudios están constreñidos a un rango limitado de concentraciones y por ende no pueden dar un panorama completo, no obstante han brindado información interesante, como ser el efecto de cationes adsorbibles (como Cd^{+2} y Cu^{+2}) que exaltan (generalmente a bajos potenciales) la adsorción aniónica⁶²⁻⁶⁴; así como efectos de desplazamiento entre distintos aniones⁵¹.

Después del trabajo de Gilman, el método de diferencias de carga fue aplicado por Bagotsky y col.³⁵⁻³⁸ en una investigación bastante completa sobre platino brillante, incluyendo Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- y H_2PO_4^- . El caso de este último también fue abordado también por Formaro y Trasatti⁶⁸ usando medidas de capacidad diferencial, y por Kazarinov y Balashova⁶⁹

y Horanyi^{58,59} usando radiotrazadores. Por otra parte, Novak y Conway⁹⁷ estudiaron también los casos de Cl^- , Br^- , y I^- , pero desde el punto de vista de la interacción del anión con el oxígeno electrosorbido, encontrando diferencias significativas entre el Cl^- y los otros dos iones, ya que a bajas concentraciones ($\leq 10^{-4}$ M) sólo inhibe las etapas que tienen lugar por debajo de 1,15 V (que serían correspondientes a especies del tipo PtOH^{43}) y a mayor concentración el efecto se extiende en forma limitada hasta aproximadamente 1,3 V, mientras que tanto bromuro como yoduro bloquean la electrosorción en todo el rango de potenciales a cualquier concentración.

Con respecto al perclorato, Vasina y Petrii²⁹ encontraron que, si bien es muy poco adsorbible, al hacerlo resulta en poco tiempo reducido a cloruro a potenciales del orden de 0,4 V o menores, y este último puede, a bajos potenciales, desorberse lentamente dando lugar así a un proceso lento pero continuo de transformación del ClO_4^- en Cl^- ; como muchas veces se utiliza HClO_4 como electrolito soporte, esto representa una complicación que, si bien no es crítica, (por la baja adsorbabilidad de dicho anión), hace necesario adoptar precauciones que no siempre son tenidas en cuenta.

Cabe señalar también algunos estudios por técnicas ópticas⁹ de la adsorción de halogenuros sobre platino brillante, aunque sus resultados son sólo cualitativos. Finalmente, puede consignarse una serie de investigaciones sobre la estructura de la doble capa eléctrica para el platino realizados principalmente por Frumkin y col.^{52,71-73}, y por Bockris⁷⁴ y Schuldiner^{75,76}.

Aunque la diversidad de condiciones empleadas en los trabajos mencionados hace que no sea posible en todos los casos la comparación, se pueden extraer algunas conclusiones generales sobre el conocimiento actual del problema. El primer punto a examinar se refiere a las isotermas de adsorción, donde prácticamente el único trabajo donde se las obtiene es el de Bagotsky y col.³⁸ para los halogenuros. Estos autores asignan isotermas logarítmicas (Temkin⁶⁵) a todos los casos estudiados, así como una cinética también logarítmica (del tipo de Rodginskii-Zeldovitch⁶⁶). Sin embargo, sus datos pueden representarse perfectamente por una isoterma

de Frumkin¹⁵:

$$\ln a = e^{-\Delta G^0/RT} a = \frac{\Gamma}{\Gamma_s - \Gamma} e^{g'\Gamma} = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{g\theta} \quad (12)$$

donde a es la actividad del adsorbato en solución y g un parámetro de interacción del tipo del de Temkin. En las figuras 1 y 2 se representan los datos de Bagotsky³⁸ juntamente con curvas correspondientes a la (12), calculadas con los parámetros que en cada caso se indican, observándose un buen ajuste; como por otra parte la isoterma de Frumkin es más general y válida en todo el rango de θ , mientras que la de Temkin sólo es aplicable en el rango $0,2 < \theta < 0,8$, parece más adecuado usar la primera. En dichas figuras aparecen también los datos de Gilman³⁴, en el rango de concentraciones más limitado usado por este autor. Se observa que aunque hay alguna coincidencia, sus datos tienen una pendiente bastante menor que los de Bagotsky. La divergencia podría deberse, aparentemente, a que Gilman no toma ninguna previsión para descontar el efecto del electrolito soporte; como tal efecto es mayor a medida que disminuye la concentración de cloruro, eso explicaría la menor pendiente.

En lo que respecta a la cinética de adsorción, también los resultados son pocos, ya que la técnica de radiotrazadores, muy utilizada, no es aplicable por lo común al seguimiento cinético. Gilman³⁴ encuentra control difusional para la adsorción de cloruro y fosfato diácido, aunque es posible que sus datos estén afectados por la presencia de impurezas, y también por el hecho de integrar la carga hasta el comienzo de la reacción de desprendimiento de Cl_2 (estos puntos se discuten en el capítulo IV, en conexión con los criterios adoptados en este trabajo). En el caso de Bagotsky³⁸, se asigna a todos los casos una cinética logarítmica, aunque como se vió recientemente⁶⁷, sus datos para Br^- y HSO_4^- pueden representarse perfectamente con una ley de primer orden de la forma

$$\frac{d\theta}{dt} = k(\theta_e - \theta) \quad (13)$$

donde θ_e es el cubrimiento de equilibrio y k la constante de velocidad, que por integración conduce a

$$\theta = \theta_e (1 - e^{-kt}) \quad (14)$$

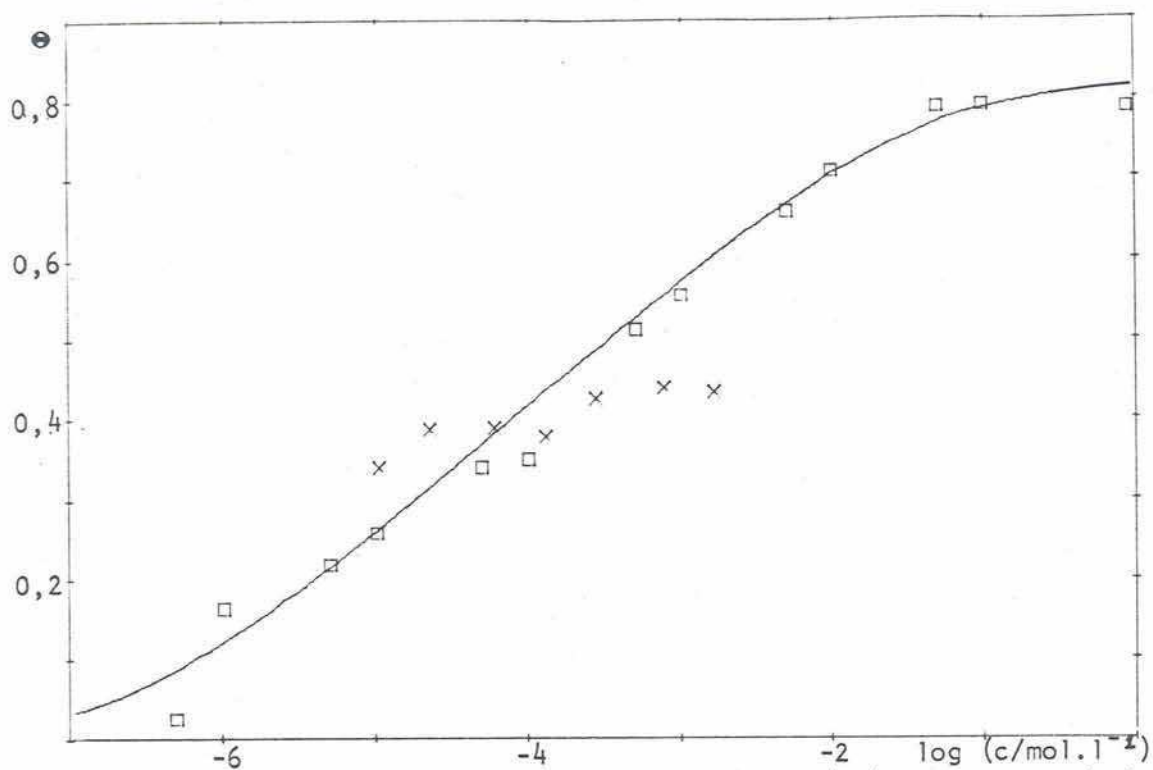


Figura 1. Isothermas de adsorción según Gilman (X) v Bagotsky (□).

$E = 0,7 \text{ V}$; $T = 20^\circ$. Parámetros de la curva: $\theta_s = 0,81$; $g = 10$; $\beta = 6,4 \cdot 10^5$

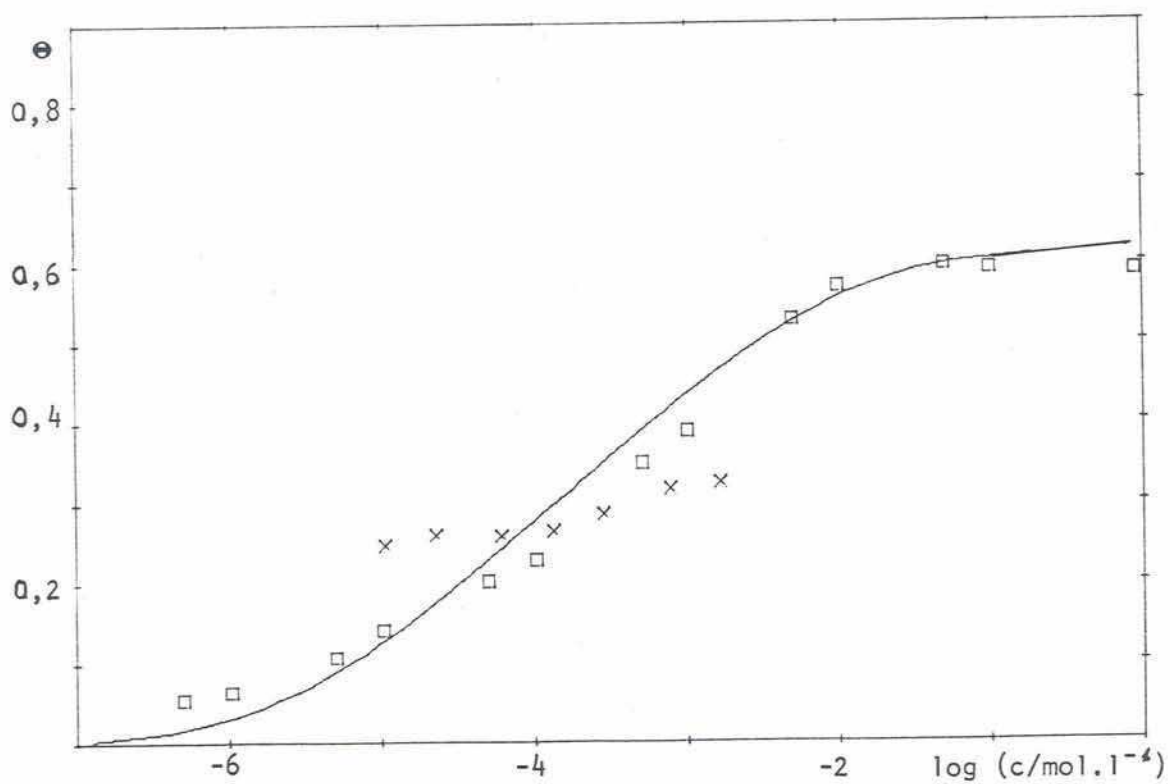


Figura 2. Idem fig. 1 para $E = 0,5 \text{ V}$. Los parámetros son: $\theta_s = 0,6$;

$g = 8$; $\beta = 8 \cdot 10^4$

expresión utilizada por Florit et al.^{39,67}.

También los datos de Bagotsky para cloruro pueden representarse por esta ley, como se ejemplifica en las figuras 3 y 4, donde la curva llena representa la (14) con los parámetros indicados en cada caso.

Un punto complicado es la dependencia con el potencial, donde los resultados de la literatura no son siempre coincidentes, y por otra parte no se ha encontrado al presente una explicación satisfactoria. Por ejemplo para HSO_4^- sobre platino, ya sea brillante o platinado, los resultados obtenidos por distintas técnicas^{31,37,49,57} coinciden bastante bien, mientras que para cloruro en platino brillante Gilman³⁴ encuentra una dependencia lineal de θ con E para $0,2 \text{ V} \leq E \leq 0,8 \text{ V}$ y Bagotsky³⁸ muestra dos secciones aproximadamente rectas que se intersectan a alrededor de $0,4 \text{ V}$; Horanyi y col.⁵⁷, por su parte, trabajando con platino platinado, observan que con electrodos recién preparados se obtiene una curva en dos secciones, que luego de unos pocos ciclos de variación del potencial en la zona de doble capa ($E \leq 0,8 \text{ V}$, sin formar óxido) se confunden en una sola, lo que es indicativo de alteración (o reconstrucción) de la superficie por efecto de la adsorción del Cl^- (Incidentalmente, cabe señalar que efectos de este tipo producidos por aniones u oxígeno electrosorbido han sido hallados por diversos autores^{44,76-78}).

En el caso del bromuro, nuevamente los únicos datos son los aportados por Bagotsky³⁸, donde se ve que en el rango de $0,4$ a $1,0 \text{ V}$ el grado de cubrimiento es prácticamente constante e independiente del potencial y la concentración, mientras que fuera de este rango cae rápidamente; y a concentraciones altas la caída se produce a potenciales más alejados en ambos sentidos. Finalmente, para el H_2PO_4^- , si bien cualitativamente los distintos trabajos coinciden^{34,38,59,69}, Horanyi⁵⁹ encuentra una dependencia más pronunciada que los restantes, pero siempre de la misma forma, que es levemente creciente con el potencial.

Un aspecto interesante que ha dado lugar a algunas controversias se refiere a la reversibilidad de la adsorción de los aniones; un caso es el del H_2PO_4^- , donde Gilman³⁴ la considera reversible, mientras que Kazaninov y Balashova⁶⁹ afirman lo contrario; Formaro y Trasatti⁶⁸ por su parte concluyen que es reversible por debajo de $0,5 \text{ V}$ y llega a hacerse

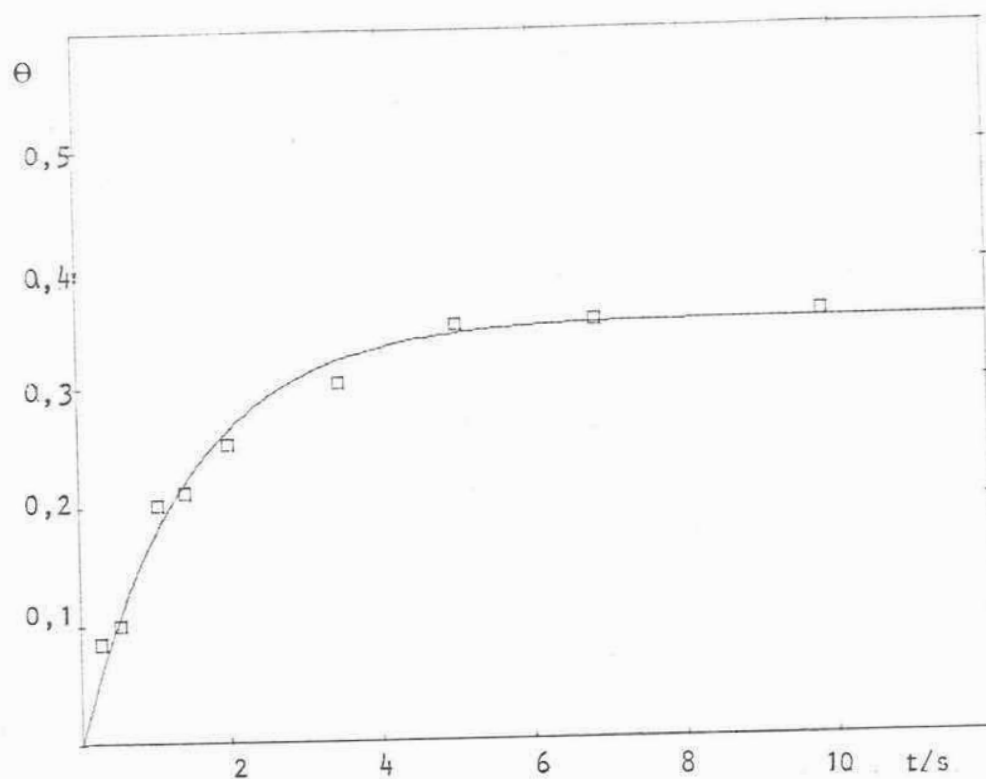


Figura 3. Cinética de adsorción de Cl^-/Pt según Bagotsky³⁸.
La curva está trazada para $\theta_e = 0,35$; $k = 0,7 \text{ s}^{-1}$ ($c = 10^{-4} \text{ M}$)

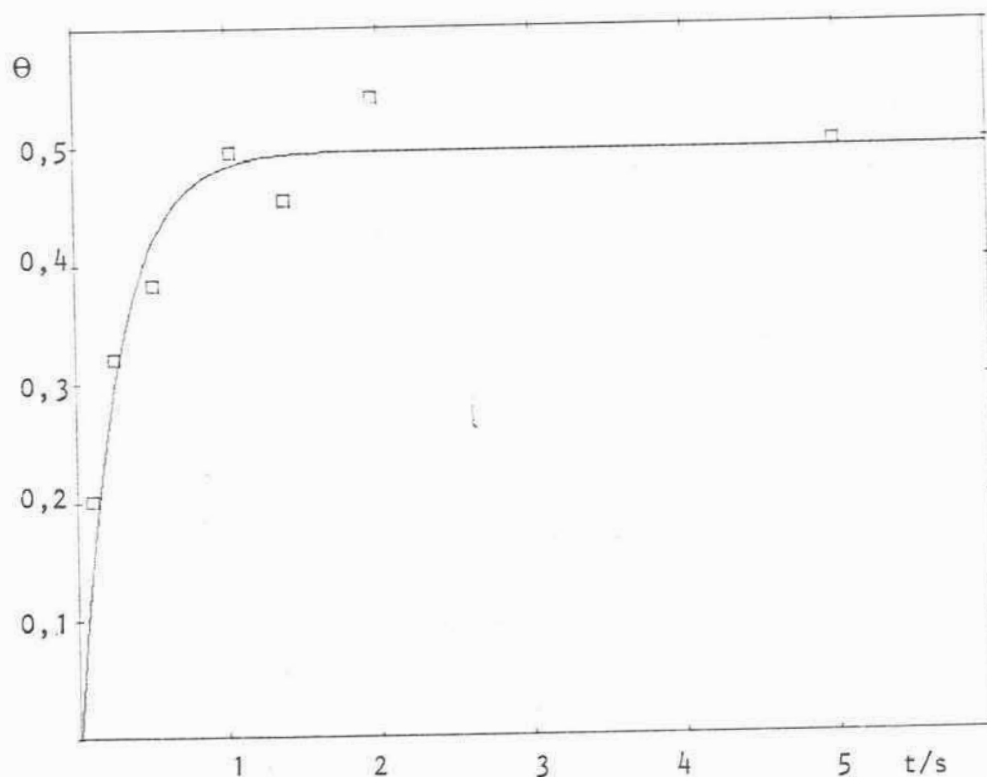


Figura 4. Idem para $c = 10^{-3} \text{ M}$. La curva es para $\theta_e = 0,49$; $k = 3,7 \text{ s}^{-1}$

completamente irreversible en la zona de electrosorción de oxígeno ($E > 0,7$ V). Los trabajos de Horanyi y col.^{58,59} demuestran sin embargo de una manera bastante clara que es reversible en todo el rango de 0 a 0,8 V. Una situación similar se da en el caso del cloruro, donde tanto Gilman³⁴ como Bagotsky³⁸ aceptan que es reversible, en tanto Lane y Hubbard⁷⁹ afirman que es irreversible; y nuevamente Horanyi⁸⁰ demostró claramente la reversibilidad. En los otros casos, parece estar claro que, excepto el yoduro, la adsorción es reversible³⁸.

Fuera del platino, las investigaciones son escasas, y generalmente dirigidas hacia metales de su grupo, de los cuales los más estudiados son el rodio y el iridio. Petrii et al.²⁸ midieron la adsorción de bromuro sobre rodio por desplazamientos isoeléctricos; Vasina y Petrii²⁹ investigaron el caso del ClO_4^- sobre rodio, llegando a las mismas conclusiones que con platino, ya comentadas; Bagotsky, Vasilyev y col. aplicaron el método de multipulsos midiendo la disminución relativa de la carga de electrosorción de hidrógeno en iridio⁴¹ y rodio⁴², con resultados en general similares a los hallados con platino³⁸, aunque en el caso del rodio se sugiere que podría existir una fuerte quimisorción. También se han publicado algunos estudios realizados a potenciales elevados (superiores a 1,1 V) con radiotrazadores⁸¹, aunque en tales condiciones el estado en que se halla el adsorbato es dudoso. Recientemente se ha investigado el caso del ácido acético sobre varios metales nobles⁸², y aquí los resultados indican que se adsorbe el ácido sin disociar y no el anión.

Por otra parte, se han realizado diversos trabajos en plata, encontrándose apto para la realización de medidas de capacidad diferencial^{83-85,91} y se ha investigado la adsorción específica de cloruro^{86,92} y de yoduro y bromuro^{92,93} tanto en metal policristalino como en monocristales.

En el caso del oro, a pesar de la sensibilidad de los resultados respecto del estado de la superficie⁴⁴⁻⁴⁶, se ha realizado un número considerable de estudios, ya sea por métodos electroquímicos^{39,40,45,46} 87-89 como ópticos^{10,12}. En particular, pueden mencionarse los trabajos de adsorción de halogenuros sobre oro policristalino por medio de medi-

das de capacidad diferencial de Clavillier y col.^{88,94} y sobre monocristales con la misma técnica de Hamelin y Bellier^{45,46}, de oxoaniones sobre electrodos policristalinos de Florit et al.^{39,40} midiendo disminuciones de carga en la zona de oxígeno, y recientemente, de Cl^- y HSO_4^- sobre electrodos de oro poroso con radiotrazadores de Horanyi⁸⁹. Las conclusiones son similares a las obtenidas en el caso del platino en cuanto a la dependencia con el potencial, hallándose también cinéticas de primer orden (según (13) o (14)) con oxoaniones^{39,40}, mientras que en la determinación de las isothermas de adsorción, debido a los rangos restringidos de concentraciones estudiados hasta el momento^{39,89}, no es factible alcanzar ninguna conclusión final; además, es posible que no se pueda hacer un análisis termodinámico en base a la suposición de electrodo idealmente polarizado en este metal⁴⁶.

Finalmente, se pueden mencionar algunos estudios de adsorción de cloruro y bisulfato sobre cobre cobreado⁹⁰ usando radiotrazadores; los resultados muestran tendencias similares al caso del platino, y se ha sugerido la posible existencia de transferencia parcial de carga en el caso del cloruro.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. Metodología Empleada

Como ya se ha expuesto en la Introducción, las medidas a realizar consisten en el registro de curvas de corriente en el transcurso de un barrido lineal de potencial subsiguiente a una espera potenciostática. Para alcanzar tales objetivos es necesario que el método de medida se ajuste a una serie de condiciones, de manera de asegurar la confiabilidad de los resultados. Las principales fuentes de error son la interferencia de impurezas y la presencia de aniones ya adsorbidos al comenzar las experiencias; para controlarlas se ha recurrido, respectivamente, a la purificación por preelectrólisis de las soluciones de trabajo y a la aplicación de un programa específico de pulsos potenciostáticos -previo a cada experiencia- de preparación del electrodo.

1.1 El Problema de las Impurezas

La particular sensibilidad de los procesos electroquímicos superficiales a la presencia de impurezas en la solución electrolítica ha sido señalada desde hace algún tiempo^{102,104}; y se ha visto que esto es especialmente notorio en el caso del platino y de otros metales de su grupo¹⁰⁴. Concentraciones de especies orgánicas tan bajas como 10^{-6} M pueden llegar a producir efectos detectables sobre platino¹¹⁸; en cambio el oro parece ser menos sensible³⁹. Esto no debe resultar sorprendente si se tiene en cuenta que basta una cantidad muy pequeña de adsorbato para cubrir la superficie de un electrodo, especialmente si es de baja rugosidad. Considérese, como ejemplo, benceno adsorbiéndose en forma planar: si se supone que cada molécula ocupa un hexágono de 5 Å de ancho (la distancia entre dos átomos de hidrógeno opuestos), y que están perfectamente empaquetadas, resulta que 1 cm² se cubre completamente con $6,3 \cdot 10^{14}$ moléculas, es decir aproximadamente 10^{-9} mol·cm⁻². De esto resulta evidente que es necesario trabajar en condiciones de pureza extrema para evitar interferencias.

Los efectos producidos dependen, naturalmente, de cada caso particular; pero pueden dividirse en adsorción de tipo pasivante (es decir un bloqueo parcial o total de la superficie), y reacciones electroquímicas que causan la aparición de picos de corriente superpuestos al voltamper-

grama real. La mayoría de las impurezas orgánicas producen este último efecto, oxidándose durante el barrido anódico¹⁰² (aunque en el barrido catódico pueden producir el anterior¹⁰⁴); esto también ocurre con varios cationes metálicos (como Cu^{++} , Pb^{++} , Bi^{++}) que se electrosorben en el barrido catódico (proceso usualmente conocido como deposición a subpotenciales¹¹⁶) y se electrodesorben en el anódico. El primer tipo de interferencia aparece generalmente con aniones inorgánicos, tal como los estudiados en este trabajo.

Para asegurar las condiciones de pureza requeridas se hace necesario no sólo utilizar reactivos de muy alta calidad sino también purificar las soluciones inmediatamente antes de las experiencias, utilizando alguna forma de control. En general, resulta que la mayor fuente de dificultades es el agua empleada en la preparación de las soluciones^{104,105} debido a que es el componente en mayor concentración. En la literatura se encuentran diversas formas de obtener agua de alta pureza, destacándose las destilaciones múltiples con KMnO_4 en medio alcalino¹⁰⁶, procesos pirolíticos¹⁰⁴, y tratamientos con carbón activado¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ y/o resinas de intercambio iónico; resulta ser, generalmente, que las impurezas orgánicas son las de eliminación más difícil¹⁰⁴; en efecto, las sales son separadas con relativa facilidad ya sea por destilación o con resinas de intercambio iónico, mientras que aquéllas pueden ser arrastradas por el vapor durante la destilación y algunas pueden llegar a resistir la oxidación con permanganato. Para este trabajo se empleó agua bidestilada con permanganato en medio alcalino para las experiencias con oro; mientras que en el caso del platino se usó agua destilada y luego tratada según el último método de los nombrados más arriba, finalizando con una purificación por adsorción según Bagotsky y col.³⁷, previa a las experiencias, realizada introduciendo en la solución (en la misma celda en que se hacen las medidas) un electrodo de platino de gran área real, que se mantiene a 0,30 V (vs. ENH) durante tiempos prolongados (3-30 hs.) siendo luego retirado de la solución con el potencial todavía aplicado. Esto se basa en que, como es sabido¹⁶, la adsorción de iones es mínima en las cercanías del potencial de carga nula, mientras que la de moléculas neutras es máxima en dicho punto, de manera que si se mantiene el electrodo en ese potencial se producirá la adsorción preferencial de moléculas orgánicas neutras. En el

platino el potencial de carga cero ($0,18 - 0,22$ V respecto del ENH^{33}) cae dentro de la zona de electrosorción de hidrógeno¹⁷, y por eso se trabaja a $0,30$ V, que está cercano a aquél y donde el cubrimiento por adátomos de hidrógeno es bajo. Este tratamiento se aplica durante tiempos variables, ya que se da por completado cuando se alcanza un grado de pureza apropiado; ésto se controla realizando esperas a $0,40$ V (el más catódico de los potenciales usados en este estudio) durante 10 min. (tiempo máximo empleado) y observando la respuesta al barrido subsiguiente; dado que las impurezas presentes son mayoritariamente orgánicas, y que sufren oxidación durante el barrido anódico, si la corriente (fig. 1-b) presenta aumento en la zona de $0,6-1,1$ V en relación al voltamperograma estacionario (fig. 1-a), es necesario prolongar el tratamiento; la curva (c) puede considerarse -en principio- aceptable; y un criterio más preciso consiste en la comparación de la carga de electrosorción de oxígeno con la de electrodesorción: su igualdad asegura que no se está produciendo electrooxidación de contaminantes (ya que ésta es en general irreversible); también puede usarse como criterio la carga de electrosorción de hidrógeno^{104†}, la que debe permanecer constante luego de la espera, siempre que no haya en el medio aniones que impidan tal reacción (como ser Br^- o I^- ⁹⁷). Este proceso fue utilizado para todas las experiencias sobre platino. Para el caso del oro se encuentra en general un comportamiento del tipo de la fig. 1-c sin necesidad de hacer esta purificación.

1.2 El Método de Multipulsos Potenciostáticos

Este fue introducido por Gilman quien lo aplicó por primera vez al estudio de la adsorción de CO sobre Pt^{139} , y luego a la adsorción de Cl^- y ClO_4^- sobre el mismo metal³⁴; posteriormente Bagotsky y col.³⁸ lo aplicaron también a la adsorción de aniones.

El método consiste en la aplicación de un programa de pulsos de potencial al electrodo con el objeto de eliminar sustancias específicamente adsorbidas y, eventualmente, oxidar trazas de impurezas presentes, para obtener un estado superficial conocido y reproducible antes de cada experiencia. El programa aplicado aquí (fig. 2) se compone de pulsos alternativamente anódicos y catódicos; durante los primeros (A y C, fig. 2) el electrodo se cubre de una monocapa de oxígeno electrosorbido y se oxidan H_2O también, siguiendo a Formaro y Trasatti¹¹⁸, la constancia de la capacidad diferencial.

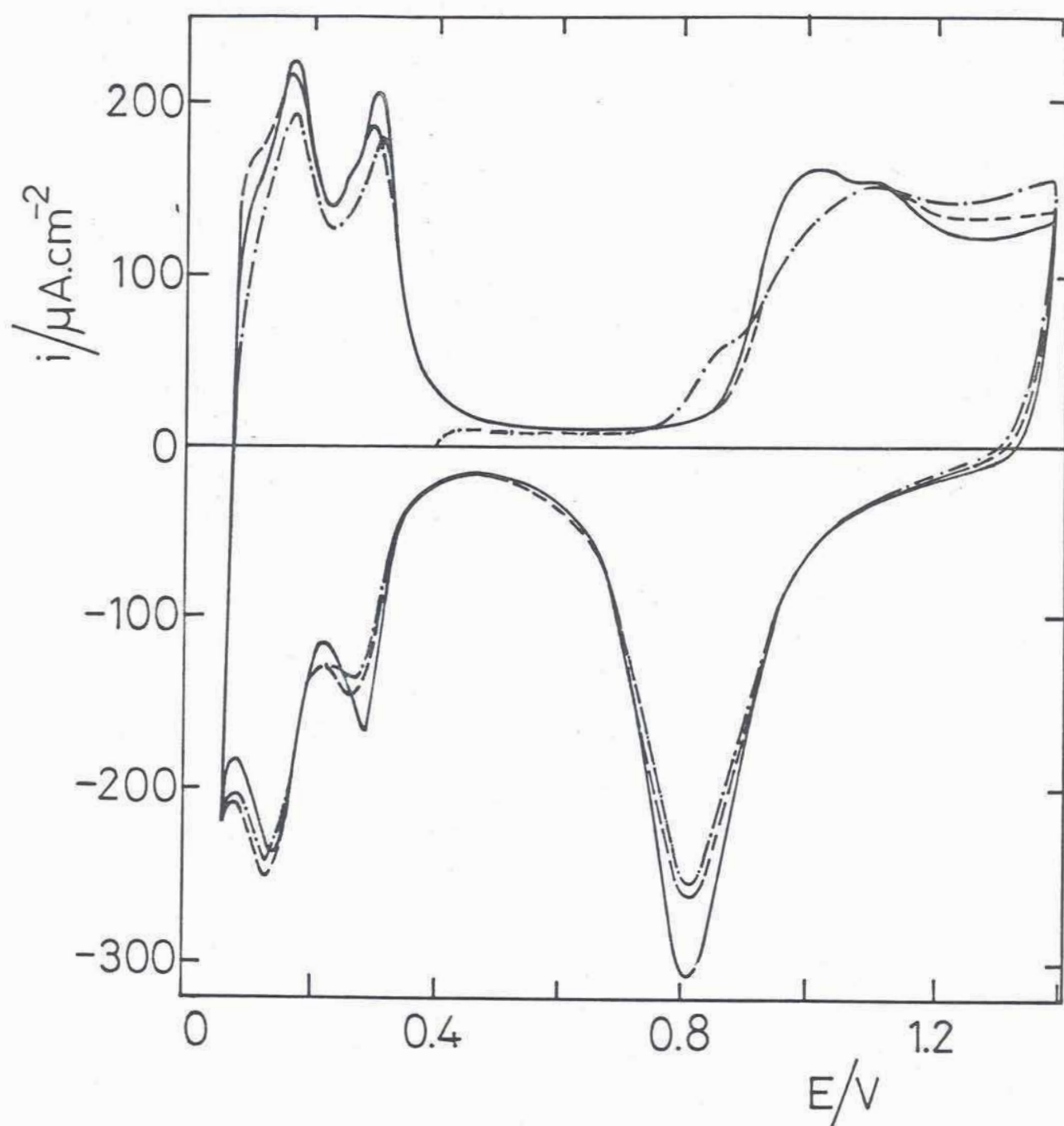


Figura 1. Voltamperogramas del sistema Pt/H₂SO₄1M, a $v = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$
 a) (—) estacionario.
 b) (-·-) solución contaminada, luego de 5' de espera a 0,4 V
 c) (---) solución purificada, en las mismas condiciones.

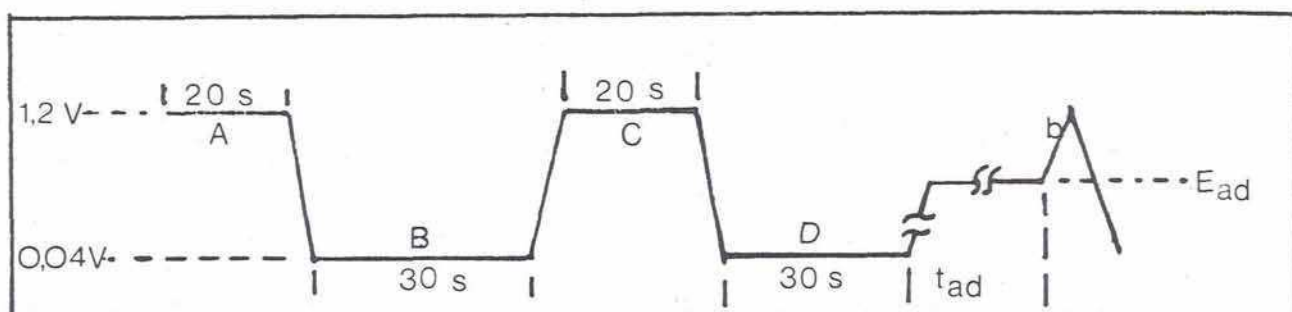


Figura 2. Programa de potencial utilizado en las experiencias. La rampa "b" es la de medida.

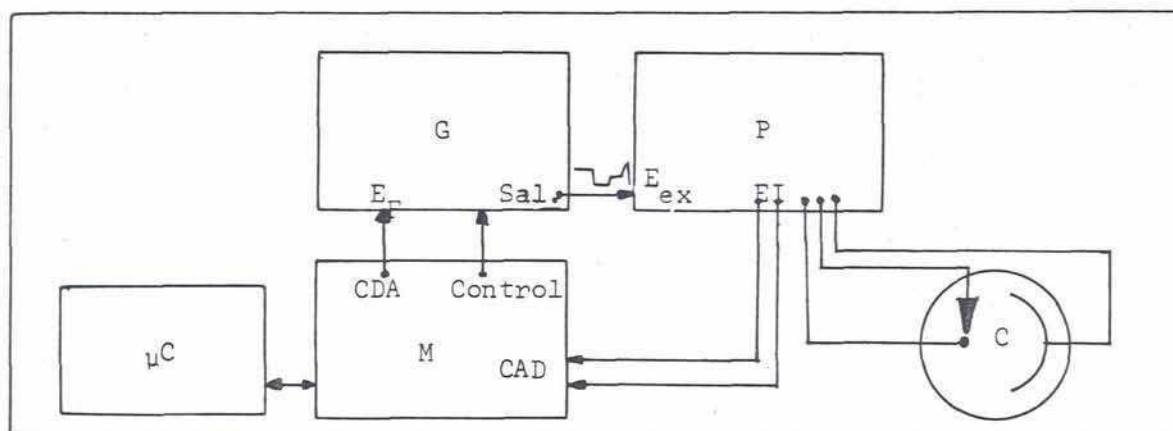


Figura 3. Esquema del arreglo experimental.

G: Generador de barrido.

P: Potenciostato.

μC : Calculadora programable.

M: Multiprogramador

C: Celda.

trazas de impurezas que pudiera haber, quedando el electrodo protegido mientras se restablece el equilibrio entre el seno de la solución y la capa cercana al electrodo. Durante los pulsos catódicos (B y D) se reduce el óxido formado y se desorben los aniones que hubiere (esto ocurre principalmente en B). Esta secuencia es esencialmente similar a la utilizada por Bagotsky³⁸, excepto que hacía un sólo ciclo de pulsos en lugar de dos como en este trabajo, y con tiempos algo distintos; en los ensayos previos se encontró que de esta manera se aseguraba una mejor reproducibilidad de las experiencias. Con esa secuencia se ha encontrado para todos los potenciales de adsorción investigados que es posible reproducir el voltamperograma correspondiente a $t_{ad}=0$ (o sea a $\theta=0$) inmediatamente después de adsorber a los mayores tiempos empleados en cada caso, lo cual asegura la reproducibilidad del estado inicial de la superficie. Gilman³⁴ emplea una secuencia más compleja; sin embargo, algunos aspectos de la misma parecen ser poco aconsejables a la luz de la experiencia recogida: en particular, el uso de agitación cuando se desorben aniones a potenciales cercanos a 0 V (ENH) podría favorecer la adsorción de impurezas en el electrodo, ya que no se puede afirmar que el hidrógeno electrosorbido proteja efectivamente al mismo¹⁰⁴; no parece tampoco necesario el empleo de pulsos que lleguen a la zona de desprendimiento de oxígeno (hasta 1,80 V en la ref.³⁴) ya que se han conseguido los resultados requeridos con pulsos de 1,30-1,40 V, y por otra parte introduce la necesidad de agitar la solución para reducir la concentración de oxígeno gaseoso en las cercanías del electrodo. Es necesario señalar que las transiciones de un potencial a otro se hacen a velocidad controlada, es decir que los flancos de los pulsos tienen una pendiente alta (como para que en el tiempo de la transición no se altere el estado superficial), pero finita; esto se realiza a fin de evitar un aumento progresivo de la rugosidad (en el caso del platino) a medida que se hacen las experiencias el cual se haría grande luego de un número elevado de experiencias similares, como es el caso del estudio de la adsorción de cloruro sobre platino.

En el caso del oro, la preparación de la superficie no se hace con una secuencia de pulsos sino por ciclado repetitivo con señal triangular³⁹.

2. Instrumentación

Dado el alto número de experiencias a realizar, aplicando siempre el programa de potencial de la figura 2, y registrando la curva de corriente en función del potencial durante el barrido lineal; y en vista de la necesidad de obtener valores precisos de las diferencias de carga anódicas (lo cual impone una buena integración de las curvas de corriente), se montó un sistema de adquisición de datos controlado por una microcomputadora para hacer las experiencias en forma automática. En las secciones subsiguientes se describe dicho sistema, precedido por el plan general de las medidas, el cual establece las necesidades a cubrir.

2.1 Esquema de las experiencias

- a) Aplicar el programa de pulsos para limpieza y estandarización del electrodo, delineado en la sección 1.2.
- b) Llevar el electrodo al potencial de adsorción E_{ad} y mantenerlo durante el tiempo t_{ad} (prefijados, pero distintos para cada experiencia).
- c) Disparar el generador de barrido lineal y registrar la curva $i-E$.
- d) Almacenar los datos registrados para su posterior procesamiento.

2.2 Equipamiento

De lo precedentemente expuesto surge la conveniencia de disponer de los siguientes equipos:

1) Instrumental electroquímico básico, o sea potenciostato y generador de barrido lineal; los usados aquí fueron ambos PAR modelos 173 y 175, respectivamente.†

2) Para los puntos a) y b) se requiere básicamente un conversor digital-analógico (CDA) para fijar por programa el potencial del electrodo.

3) Para el punto c) se necesita en primer lugar algún tipo de

† No se intentará describir aquí este tipo de instrumentos, que ya son ampliamente conocidos. Pueden verse al respecto las refs. 103, 110-112.

control sobre el generador de barrido, y en vista de los puntos a) y b) es preferible un control completo incluyendo detención del barrido, vuelta a condiciones iniciales, etc. Por otra parte, se necesita un conversor analógico-digital (CAD) precedido por un conmutador electrónico ("multiplexer") para convertir varias señales (tales como corriente y potencial en este caso).

4) Finalmente el punto d) requiere algún medio de almacenamiento permanente de la información adquirida.

Todo esto es cubierto por una calculadora programable Hewlett-Packard modelo 9825A conectada con un multiprogramador de la misma marca, modelo 6940B. Este último es un equipo destinado a servir de interfase múltiple y que acepta diversas plaquetas de circuito impreso conteniendo conversores analógico-digital y digital-analógico, interfases digitales, etc., en cualquier combinación¹¹³. La configuración utilizada en la mayoría de las experiencias consistió en:

- i) un CAD conectado a un conmutador analógico de 16 canales (usualmente se utilizaban 2 -para corriente y potencial- quedando las demás abiertas).
- ii) Una salida digital de 12 bits, de la cual en este caso se utilizan 5 para controlar al generador de barrido.
- iii) Una entrada digital de 12 bits, de los que se usan 2 para sensar el estado de aquél; y
- iv) un CDA para gobernar los pulsos de potencial

En la figura 3 se esquematiza la disposición experimental mencionada, y en la próxima sección se dan los detalles de las interconexiones.

Si bien el CAD tiene un tiempo de conversión de 50 μ s, por la naturaleza de la comunicación entre el multiprogramador y la calculadora el tiempo total resultante es de aproximadamente 7 ms¹¹³, lo cual en la práctica limita la velocidad de barrido a aproximadamente 1 V·s⁻¹. Para velocidades mayores se hizo la adquisición con un osciloscopio digital Nicolet modelo 2090-III, conectado a la calculadora paralelamente con el multiprogramador (en base a la norma IEEE 488-1978¹¹⁴). La disposición ahora cambia pasando a ser la de la fig. 4; en este caso se inicia la adquisición en el osciloscopio simultáneamente con el disparo del barrido y luego de comple-

2.3 Interfaces

En el primer caso se aprovecha la facilidad del generador usado de ser accesibles en él líneas equivalentes a los controles de panel; ellas son :

-

- 26 -

Activa en "0".

- iii) HOLD: Suspende el barrido y mantiene el potencial mientras está activa (también en "0").
- iv) ONE CYCLE: Si está activa el barrido se detiene cuando el potencial es igual al E_{final} y la dirección del barrido es la prefijada desde el panel del instrumento. Activa en "1" lógico.
- v) EXT TRIG: Dispara el barrido siempre que esté habilitado desde el panel. Activa en "0".

Para manejar estas líneas se han dispuesto los 5 bits menos significativos de la salida digital. Se construyó un pequeño circuito de interfase destinado a evitar la circulación indebida de corriente durante el encendido y a convertir todas estas señales en activas en "1" para el programador; este circuito está en la figura 5 incluyendo la variante mencionada para la señal de FRAME RESET. Los circuitos integrados tipo cerrojo (Z_1 , Z_2) mostrados son parte de la plaqueta de salida, en la cual está también ubicado el nuevo circuito¹¹³.

Por otra parte, el generador dispone de dos señales de estado:

- i) CYCLE SYNC : Indica el sentido del barrido; está en 0 lógico cuando la pendiente es positiva y 1 cuando es negativa.
- ii) FRAME SYNC: Un 1 lógico indica que está barriendo y un 0 que está detenido.

Estas señales están conectadas a los bits B0 y B1 de la plaqueta de entrada digital¹¹³. Todos los niveles lógicos mencionados corresponden al tipo "TTL" .

Con respecto a la parte analógica, como este equipo no tiene prevista la entrada de tensiones externas, se realizó una simple adaptación. En la figura 6 se muestra la parte del circuito del generador correspondiente a la selección de E_{final} . La parte encerrada en el recuadro central es lo agregado; la llave L permite conmutar entre el selector interno y la entrada exterior, activándose el diodo luminoso D en este último caso, como indicación.

2.4 Resumen del Método de Medición

Con la disposición descripta el esquema de la sección 2.1 se lleva a la práctica como sigue:

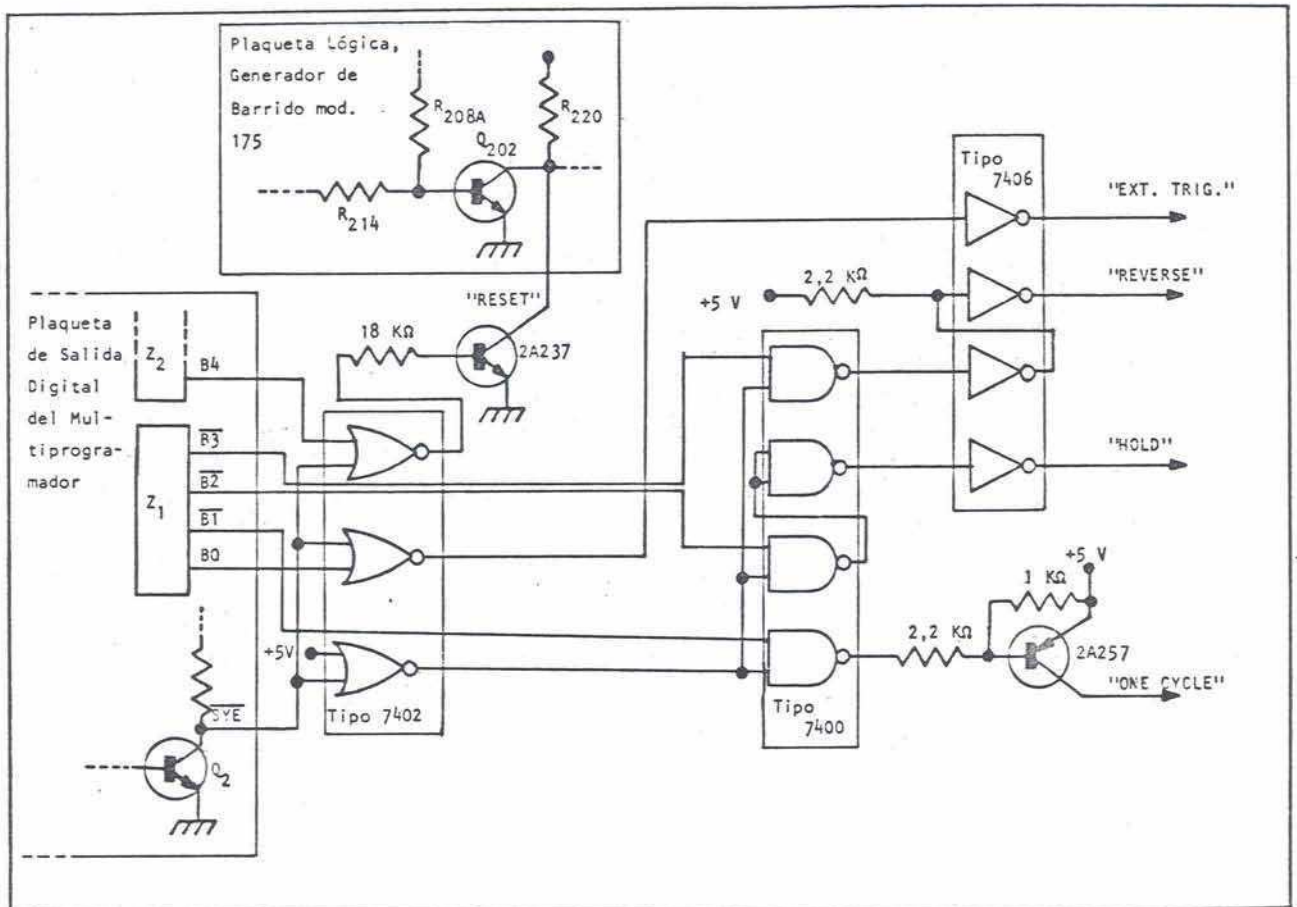


Figura 5. Esquema de la interfase de control del Generador de Barrido.

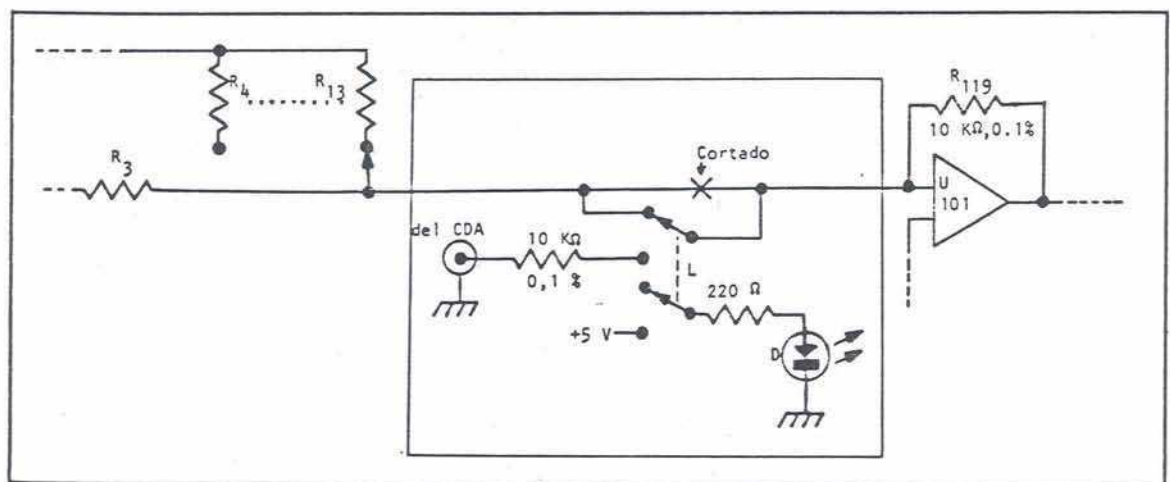


Figura 6. Modificación en el Generador de Barrido para controlar externamente el E_{final} .

a) El programa de pulsos de la figura 2 se aplica en base al manejo externo de E_{final} como se explicó en la sección anterior. Para evitar los flancos excesivamente rápidos se procedió así: se disparaba el barrido, e inmediatamente se cambiaba E_{final} y se cambiaba a "1" (activa) la señal "ONE CYCLE". Todo esto resultaba lo suficientemente rápido (recuérdese que es por programa, sin intervención del operador) como para que se complete antes de que el barrido llegue al nuevo potencial, y por lo tanto cuando ello ocurría se detenía en ese punto completándose así la operación.

b) Para llegar al potencial de adsorción (E_{ad}) se procede igual que en a), y se lo mantiene por el tiempo t_{ad} mediante un retardo programado. Cada experiencia está caracterizada por un distinto par $E_{\text{ad}}-t_{\text{ad}}$ (además de concentración, temperatura, etc.) de manera que el programa ejecuta estas rutinas siguiendo una secuencia prefijada de potenciales, y para cada uno de éstos otra de tiempos.

c) Cumplido t_{ad} , se dispara el barrido y se adquieren los valores de corriente y potencial, en una cantidad y a intervalos tales como para registrar toda la zona de interés con suficiente precisión.

d) Finalmente los datos son convertidos según las escalas usadas a amperios y voltios, y se graban en cinta magnética para su procesamiento posterior, luego de lo cual se reinicia la secuencia para un nuevo par $E_{\text{ad}}-t_{\text{ad}}$.

Cabe señalar respecto de lo explicado en a) que la velocidad de pasaje de un potencial a otro resulta ser la misma velocidad de barrido usada en la medición; esto no es inconveniente ya que v se elige lo suficientemente alta como para que en el tiempo de barrido no haya adsorción ni desorción de aniones.

3. Resumen de las Condiciones Experimentales

3.1 Experiencias con Platino

Se utilizó para todas las experiencias como electrodo de trabajo un alambre de Pt policristalino de 0,05 cm de diámetro y 2,5 cm de longitud envainado en vidrio blando, cuyo factor de rugosidad era aproximadamente 2. El tratamiento previo a su introducción en la celda consistió en pulido con alúmina de 0,05 μm , lavado con mezcla sulfonítrica y enjuagado intenso con agua de la misma calidad que la empleada en la preparación de las soluciones. Esta era tratada de la siguiente forma: i) destilación simple; ii) tratamiento con resinas de intercambio iónico y con carbón activado; esto último con un equipo Millipore "Milli-Q". Las soluciones de H_2SO_4 y ClO_4 se prepararon con ácidos Merk "para análisis"; para el estudio de la adsorción de cloruro se usó como electrolito soporte H_2SO_4 0,91 M (pH = 0,55), a la cual se le variaba la concentración de cloruro por agregados sucesivos de alícuotas de solución de NaCl AnalaR. Las soluciones de perclórico y sulfúrico (incluyendo la de base para el caso del Cl^-) fueron tratadas antes de las experiencias con el procedimiento discutido en la sección 1.1.

La celda de medida era de tres compartimientos, pero con dos contraelectrodos: uno en su compartimiento aparte, separado por una placa fritada, y otro en el de trabajo, de construcción cilíndrica rodeando al electrodo de trabajo. Ambos eran de platino platinado, y el primero se usó como contraelectrodo durante las purificaciones, mientras que el otro era empleado en las medidas. Como electrodo de referencia se usó uno de H^+/H_2 en la misma solución construido según un diseño especial, consistente en un alambre de Pt(Pt) ubicado en un tubo cerrado en la parte superior, y que es llenado inicialmente de solución para luego desprender H_2 electrolíticamente, hasta formar una cantidad suficiente como para llenar la mayor parte del tubo. Este electrodo de referencia resulta ser perfectamente estable y su potencial no difiere apreciablemente de uno convencional con burbujeo de hidrógeno.

Previamente a las experiencias las soluciones eran desoxigenadas con nitrógeno 99,99% que previamente pasaba a través de H_2SO_4 concentrado y una trampa de aire líquido (para retener cualquier vestigio de ma-

teria orgánica) y finalmente por solución de trabajo a la misma temperatura que la celda, para evitar la evaporación del agua en ésta. Durante las experiencias no se hacía pasar el gas para mantener la solución en reposo.

Las experiencias con HClO_4 se hicieron a $20 \pm 2^\circ$ y las restantes a $7,5 \pm 2$; 20 ± 1 ; 30 ± 1 y $40 \pm 1^\circ$, y para termostatar la celda se la colocó en una caja con circulación forzada de aire mantenida a la temperatura correspondiente, la que se medía sobre la pared de la celda. La adsorción de cloruro se estudió en el rango de concentraciones de $3,9 \cdot 10^{-7}$ a $2,3 \cdot 10^{-3}$ m, y la de HSO_4^- y ClO_4^- en soluciones 1 M (a 20°). La velocidad de barrido fue de $1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ para HSO_4^- y ClO_4^- , y para Cl^- a $c \leq 4,2 \cdot 10^{-4}$ m; mientras que a $c > 4,2 \cdot 10^{-4}$ m fue de $10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. En todos los casos se trabajó en el rango de potenciales de 0,40 a 0,75 V (todos los potenciales, salvo mención en contrario, están dados respecto del electrodo normal de hidrógeno). Debe señalarse que las condiciones mencionadas están en general fijadas por las posibilidades experimentales: en primer lugar, el rango de E está limitado por las zonas de electrosorción de hidrógeno y oxígeno; mientras que el límite superior de T está dado por el rápido aumento de la velocidad de difusión de las impurezas hacia el electrodo con la consiguiente aparición de interferencias. El rango de concentraciones de cloruro está limitado por la velocidad de adsorción, que a concentraciones mayores obliga a utilizar velocidades de barrido muy grandes, a las cuales la electrosorción de oxígeno se ve severamente afectada y, en consecuencia, el uso de la diferencia de carga se hace muy relativo.

3.2 Experiencias con Oro

El electrodo utilizado fue un alambre policristalino de 0,05 cm de diámetro y 3 cm de longitud, envainado en PTFE (Teflón) en forma similar a la de Capon y Parsons¹¹⁵. El electrodo era tratado en forma similar al de platino (ver 3.1), mientras que la celda era de dos compartimientos, uno con el de trabajo y el auxiliar (también de oro) y otro con el de referencia (de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en este caso). Las soluciones de trabajo de H_2SO_4 y HClO_4 (ambas 1 N) se prepararon con los reactivos y agua espe-

cificados en 3.1, y eran desoxigenadas de la misma manera. Se trabajó a velocidades de barrido entre $0,01 \text{ V.s}^{-1}$ y $0,4 \text{ V.s}^{-1}$, estabilizando el perfil potenciodinámico por ciclado repetitivo entre 0,25 y 1,68 V antes de las experiencias³⁹; no se ha encontrado, en general, que fuera necesario efectuar tratamientos de purificación in situ para las experiencias con este metal.

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA ADSORCION DE

ALGUNOS ANIONES SOBRE PLATINO

En este capítulo se reúnen algunos estudios de adsorción de aniones sobre platino. Se ha investigado en forma amplia el caso del cloruro (usando ácido sulfúrico como electrolito soporte), y adicionalmente algunos aspectos de los casos de bisulfato y perclorato, siendo el método de medida en todos los casos el de la diferencia relativa de cargas (sección 1.2.3 del capítulo II). A continuación se considera el problema de la evaluación de las cargas y luego se presentan y discuten los resultados obtenidos.

1. Determinación del Grado de Cubrimiento

1.1 Experimental

Las condiciones experimentales fueron en todos los casos las detalladas en la sección III.3.1, y para determinar el coeficiente de actividad del cloruro (como γ_{\pm} de HCl) se midió la tensión de la pila formada entre el electrodo de referencia y uno de AgCl/Ag introducido en la solución de trabajo; se obtuvo $\gamma_{\pm} = 0,80$ con la solución más concentrada en cloruro, el cual se tomó como constante en todo el rango de concentraciones, ya que el gran exceso de electrolito soporte hace que las propiedades de la solución prácticamente no varíen.

Como queda dicho, las experiencias de adsorción de cloruro se realizaron en medio sulfúrico; se eligió éste como soporte en razón de que facilita la comparación con el trabajo de Bagotsky y col.³⁸, hecho en el

mismo medio, y de que en el caso del ácido perclórico, también muy usado, se ha comprobado²⁹ que se reduce lentamente a cloruro, lo cual evidentemente produciría errores en las concentraciones más bajas.

1.2 Cálculo de las cargas

Como se dijo en la sección II.1.2.3, uno de los puntos dificultosos en el método de las diferencias de cargas es la determinación de la correspondiente a una monocapa de oxígeno electrosorbido. En general la cuestión reside en conocer el potencial al cual se completa la monocapa, lo que en platino resulta relativamente accesible porque es capaz de electrosorber hidrógeno y, en principio, el potencial requerido sería aquel donde la carga de oxígeno se hace igual a la de hidrógeno, o al doble de ésta, según se considere que la especie electrosorbida sea del tipo "PtOH" o "PtO"[†], siempre que exista un punto relativamente bien definido donde se complete una monocapa. De acuerdo con Conway⁴³, esto se cumpliría bastante bien en el caso del PtOH (a aproximadamente 1,15 V) y no tanto en el caso del PtO (que se completa en la zona de 1,4 V), lo cual indicaría la conveniencia de evaluar la diferencia de cargas en la zona de PtOH; sin embargo, examinando los voltamperogramas para los casos aquí estudiados (figuras 1-4) resulta evidente que los cubrimientos obtenidos de las dos maneras serían distintos (de hecho, hay una relación de casi 1 a 2) y se ha encontrado³⁸ que, para el caso de oxoaniones, se obtiene coincidencia con otras técnicas si se evalúan las cargas hasta la zona de PtO. Esto lleva a la conclusión de que para estos casos, al menos, es necesario proceder de esta manera. Por otra parte, en el caso del cloruro, donde también la disminución de carga se desarrolla, para concentraciones hasta $\sim 10^{-4}$ M, en la zona de PtOH (y luego se extiende ligeramente), la situación parece ser la inversa, siempre de acuerdo con Bagotsky³⁸; además, a altas concentraciones la oxidación de Cl^- a Cl

[†]Cuando se habla aquí y en lo sucesivo de "PtOH" y "PtO" se alude, en una forma genérica, a dos tipos de especies superficiales que, o bien intercambian 1 y 2 electrones por átomo de platino respectivamente, o bien corresponden a dos estructuras superficiales distintas con una transición para $\theta = 1/2$, según las ideas de Conway⁴³ (véase también la discusión del capítulo V).

comienza a potenciales cada vez más catódicos, llegando a iniciarse antes de completarse la monocapa de PtO (o al menos antes de depositarse la carga teórica de $440 \mu\text{C.cm}^{-2}$), interfiriendo con la evaluación de la disminución de carga. Por otra parte, Conway y Novak¹¹⁹ encontraron que dicha reacción está controlada por la recombinación de Cl_{ad}^- , lo cual sugiere que la etapa previa:



podría ocurrir a potenciales más catódicos, dando así una carga adicional que produciría errores por defecto (incidentalmente, esto puede dar una explicación para el desplazamiento de aniones -siempre que sean oxidables- por el oxígeno¹¹⁹).

En los trabajos de Gilman³⁴ y Bagotsky³⁸ la evaluación fue hecha de diferentes formas; en el primer caso, la integración se extendió hasta el punto de confluencia de las corrientes con y sin aniones adsorbidos (véase figuras 4 y 5 de la referencia³⁴), a alrededor de 1,6-1,8 V según la concentración y la velocidad de barrido, donde es claramente visible una corriente faradaica, la que corresponde al desprendimiento de O_2 y, a las concentraciones más altas de Cl^- , también en alguna medida al de Cl_2 ; este punto que, como ya se dijo, varía con las condiciones experimentales, no tiene porqué corresponder a una monocapa de alguna especie oxidada, y de tal manera no resulta apropiado para la determinación del grado de cubrimiento. Por su parte, Bagotsky y col. integran hasta 1,3 V con Cl^- y hasta 1,5 V en el caso del HSO_4^- ; por lo dicho más arriba, esto sería correcto para el último pero no para el anterior, ya que se tendría la misma diferencia de carga que si se integrase hasta la monocapa de PtOH pero dividida por una carga mayor, lo que origina errores por defecto, excepto a las concentraciones de cloruro más altas donde la inhibición del óxido por el anión se extiende a potenciales más elevados (fig. 4) y en consecuencia habría alguna compensación; en síntesis, resulta preferible para cloruro evaluar las cargas hasta el potencial al que la carga de electrosorción de oxígeno en ausencia de aniones (Q_{ox}^0) se hace igual a la carga de electrosorción de hidrógeno (Q_{H}), potencial que está alrededor de 1,15 V (depende de la temperatura), o sea que el grado de cubrimiento se calcula en definitiva como

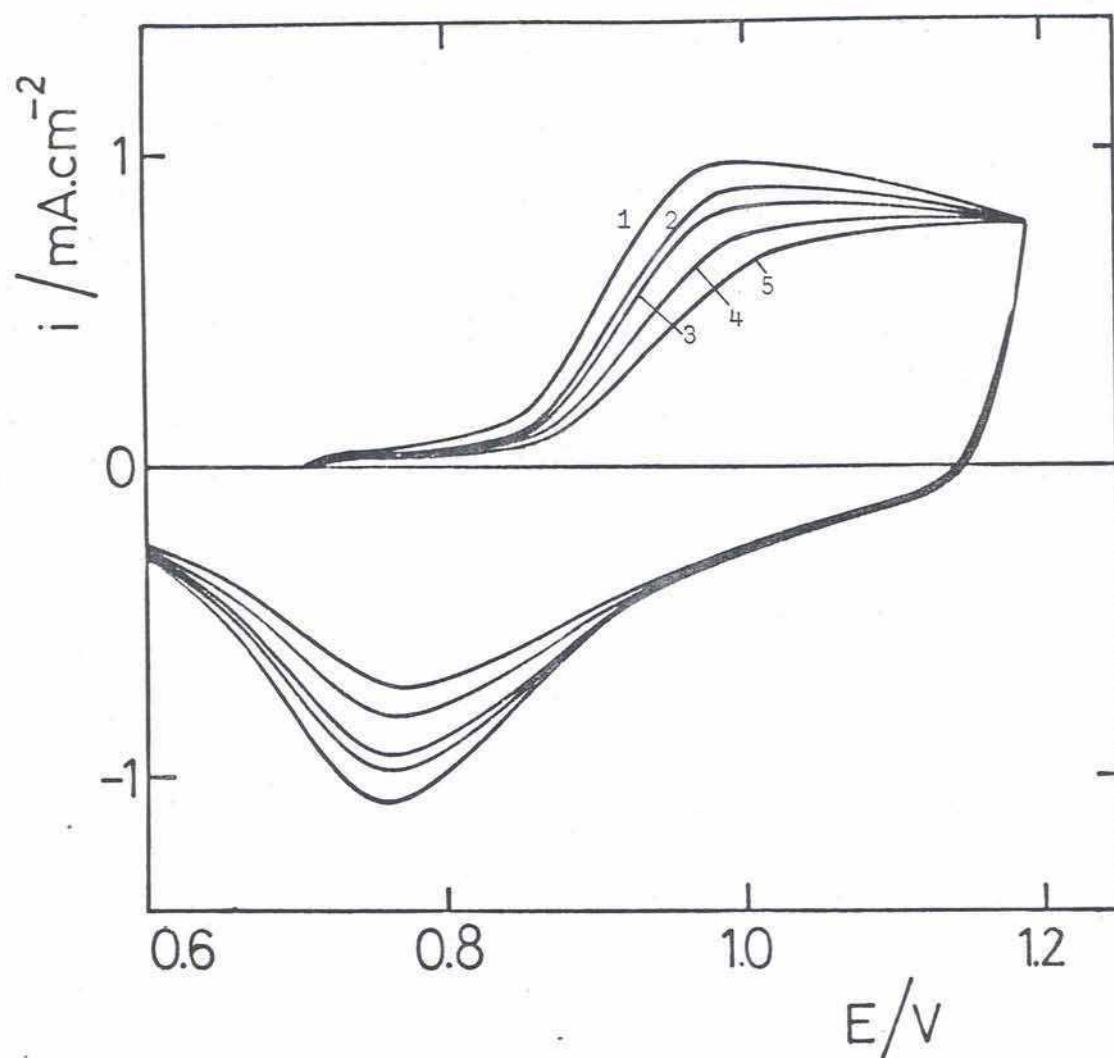


Figura 1. Voltamperogramas de $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M a distintos tiempos de espera a 0,7 V ($v = 1 \text{ V.s}^{-1}$); 1) 0', 2) 1', 3) 2', 4) 4' y 5) 6'.

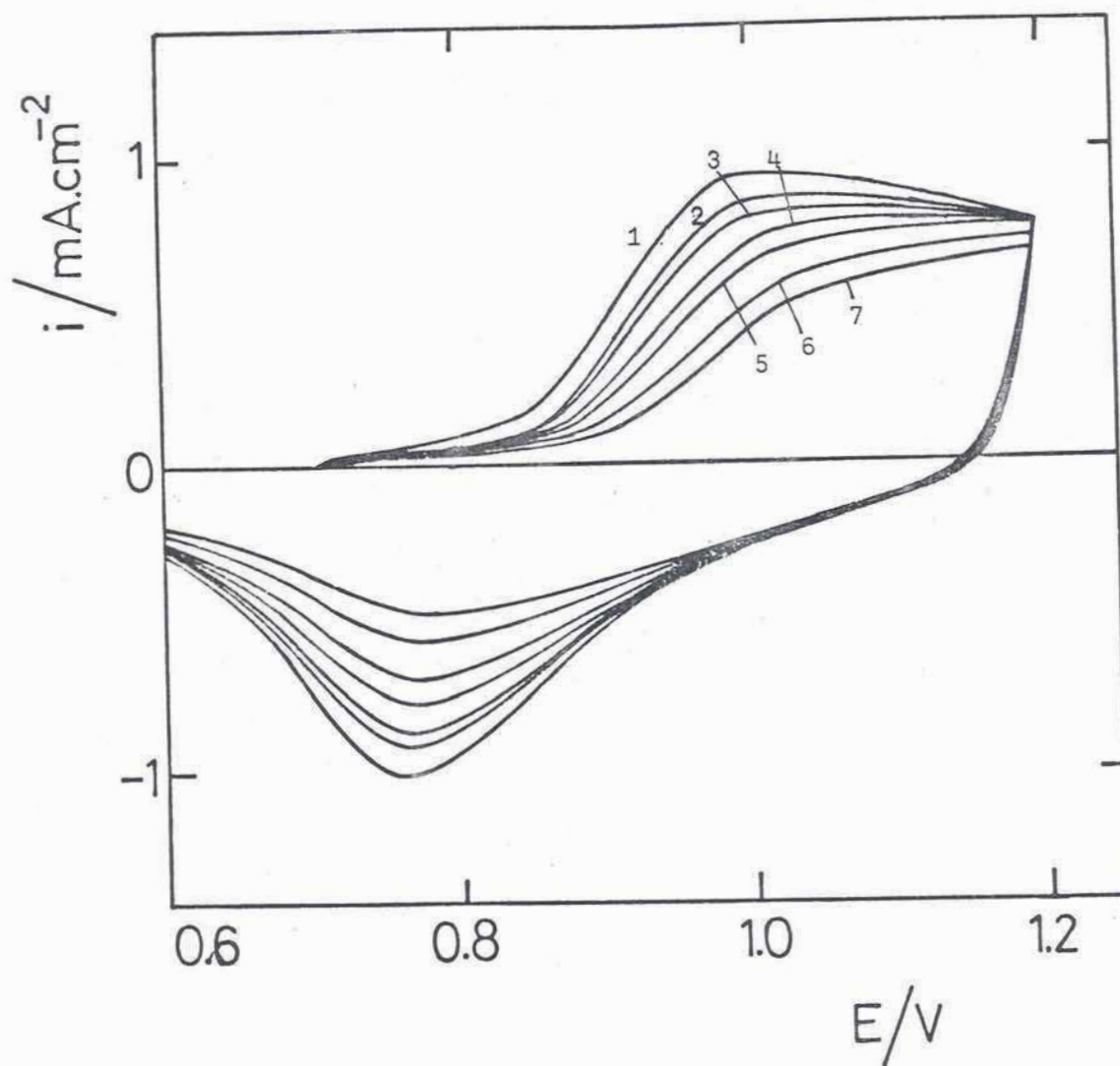


Figura 2. Sistema $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M + Cl^- 10^{-6} M. Los tiempos son:
 1) 0'; 2) 0,5'; 3) 1'; 4) 2'; 5) 3'; 6) 5' y 7) 7'.

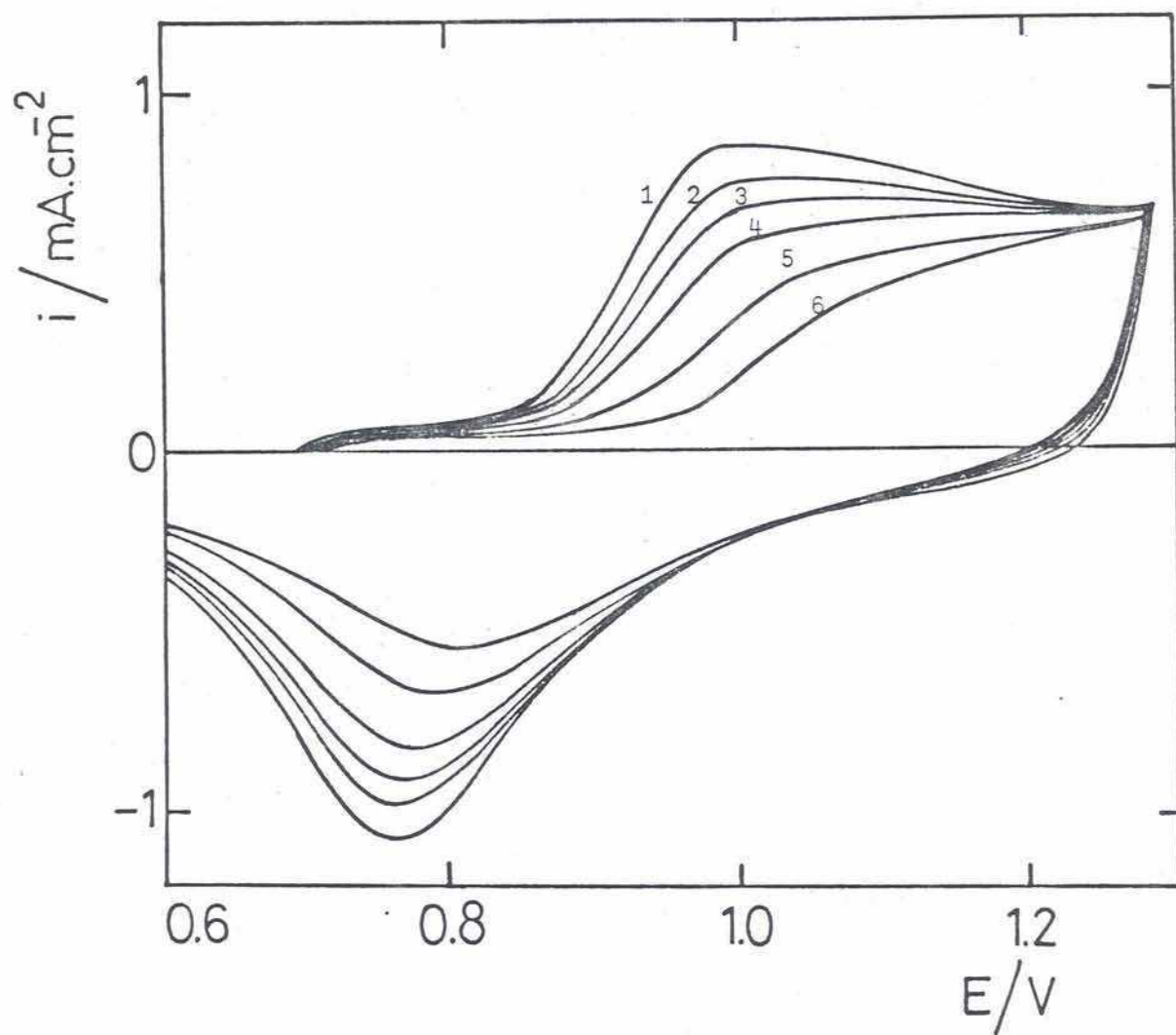


Figura 3. Sistema $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M + Cl^- $1,6 \cdot 10^{-4}$ M. Tiempos: 1) 0; 2) 2"; 3) 4"; 4) 8"; 5) 20"; 6) 60".

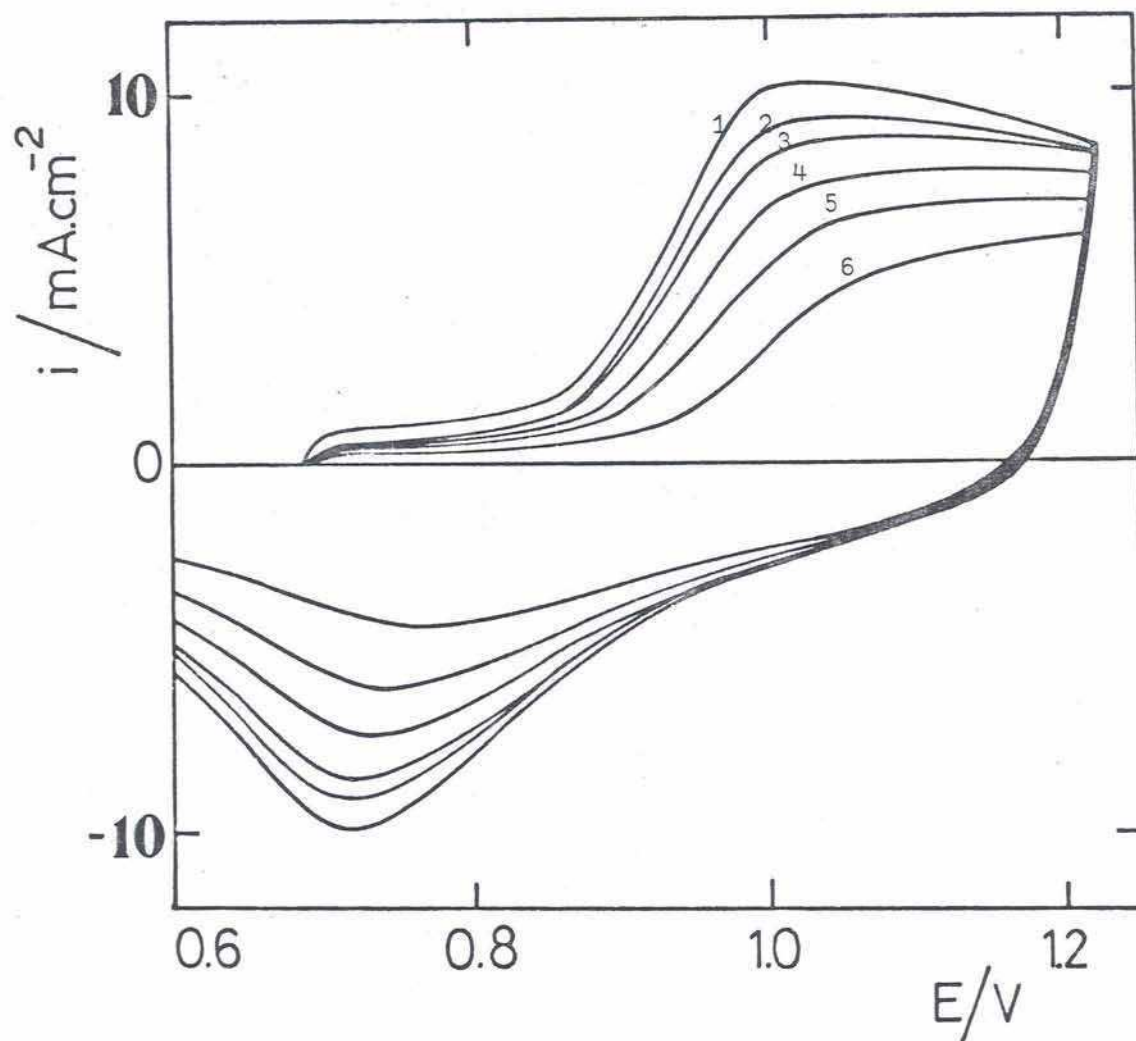


Figura 4. Sistema $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1M + Cl^- 9.10^{-4} M ($v = 10 \text{ V.s}^{-1}$)
 Tiempos: 1) 0; 2) 0,2"; 3) 0,4"; 4) 1"; 5) 2"; 6) 5".

(partiendo de la ec.(II.11)):

$$\theta = \frac{Q_{\text{PtOH}}^0 - Q_{\text{PtOH}}}{Q_{\text{PtOH}}^0} = \frac{\Delta Q_{\text{PtOH}}}{Q_H}$$

donde con Q_{PtOH}^0 y Q_{PtOH} se indican las cargas calculadas como queda dicho, siempre teniendo en cuenta la nota al pie de la página 34. El error en θ , a partir de la integración de las corrientes medidas con el dispositivo indicado en el capítulo III, es de $\pm 0,02$.

En el caso específico del Cl^- aparecen dos complicaciones: la primera, ya señalada, es la posibilidad de adsorción oxidativa (a Cl o Cl_2), y la segunda es que el electrolito soporte tiene un anión (HSO_4^-) adsorbible, aunque más debilmente que el cloruro.

Para la primera cuestión, aunque en algunas ocasiones^{34,120} se hablase de la oxidación, debe descartársela (tanto durante la adsorción como en el barrido posterior) en razón del rango de potenciales en que se trabaja (no más allá de 1,2 V) y de que, cuando después de la adsorción se efectúa un barrido catódico (fig. 5) debería observarse un incremento de la corriente, ya que la desorción sería acompañado por una reducción; esta conclusión también fué alcanzada por Krishtalik y col.¹²².

En cuanto a la separación del efecto del HSO_4^- en el grado de cubrimiento observado, se optó por descontar directamente de dicho valor el θ medido con el mismo tiempo de espera en solución de electrolito soporte. Si bien existe la posibilidad de un efecto del cloruro sobre la adsorción del HSO_4^- (Sveshnikova, Kazarinov y Petrii⁵¹ encontraron tal efecto, pero en condiciones totalmente distintas: electrodo de platino platinado y, especialmente, con H_2SO_4 10^{-2} M, lo cual hace bastante relativa una comparación directa), éste sólo sería apreciable en la zona intermedia de concentración de Cl^- , ya que en el rango más bajo obviamente no habría efecto, y en la zona de altas concentraciones la adsorción del cloruro es tan rápida que el bisulfato no tiene prácticamente efecto (es decir, que el $\theta_{\text{HSO}_4^-}$ a descontar es despreciable en todo el rango de tiempos de adsorción del Cl^-). Con este procedimiento, y con el error en θ señalado más arriba, el error en θ_{Cl^-} es a lo sumo de $\pm 0,04$.

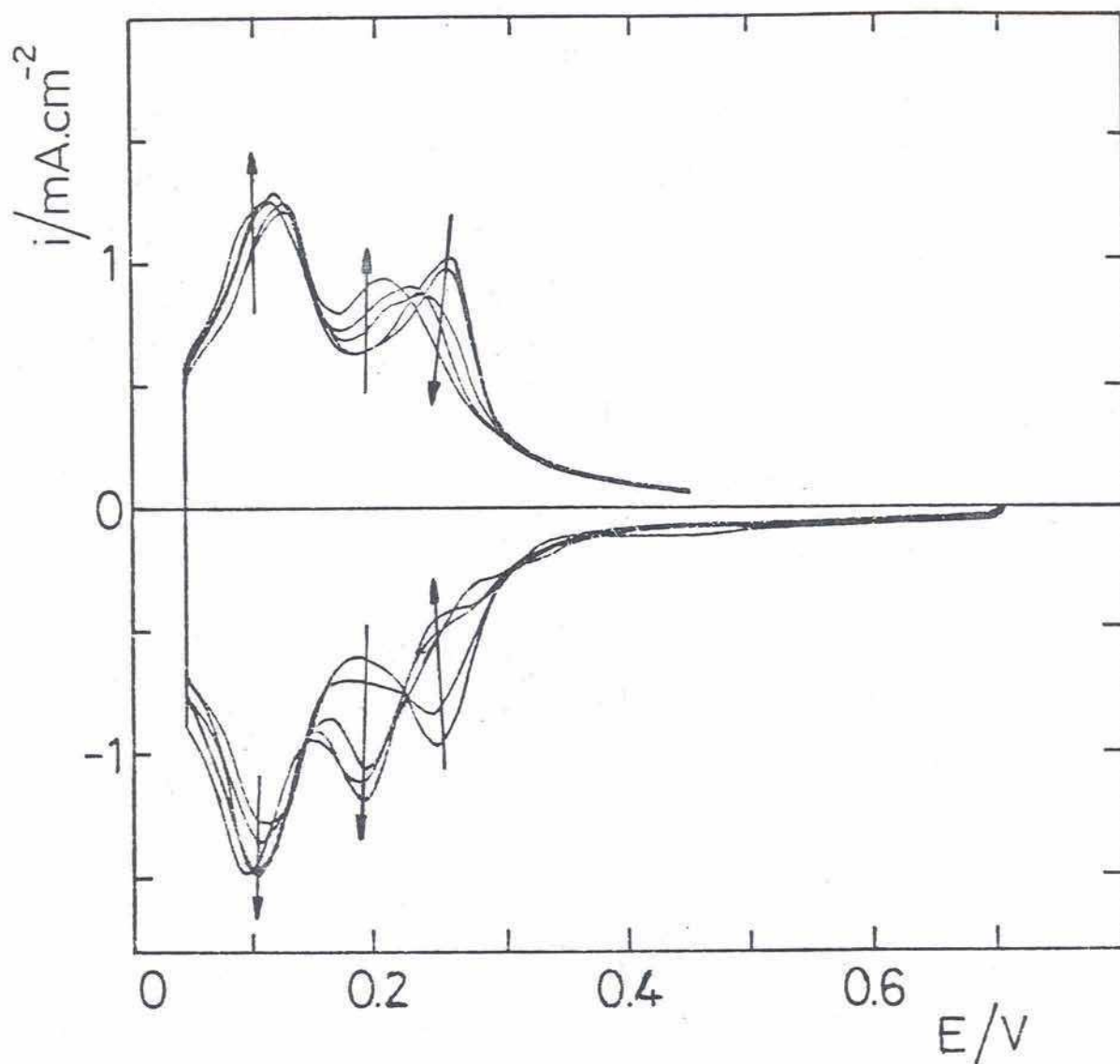


Figura 5. Redistribución de la carga de electrosorción de hidrógeno. Sistema $\text{Pt}/\text{Cl}^- (3 \cdot 10^{-5} \text{M})$; $v = 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Las flechas indican tiempos de adsorción crecientes, entre 0 y 15 min.

2. Adsorción de Cloruro sobre Platino

Como se dijo en la sección III,3.1, este estudio se realizó para concentraciones entre $4 \cdot 10^{-7}$ m y $2,3 \cdot 10^{-3}$ m, temperaturas entre 7,5 y 40 °C y potenciales de 0,4 a 0,75 V. En lo que sigue se trata primeramente la asignación de ley cinética y de isoterma al proceso, para luego pasar a la discusión de los resultados.

2.1 Tratamiento de Datos y Resultados

2.1.1 Ajuste de una ley cinética

Las curvas de θ_{Cl} vs tiempo tienen en todos los casos la misma forma general (figs. 6-8, parte (a)) la cual sugiere una ley del tipo

$$\theta = 1 - e^{-kt} \quad (1)$$

que a su vez provendría de una cinética de primer orden respecto de la fracción de área accesible ($\theta_e - \theta$)

$$\frac{d\theta}{dt} = k(\theta_e - \theta) \quad (2)$$

donde θ_e es el cubrimiento de equilibrio (valor límite de θ en las curvas de las figuras 6a-8a) y k la constante de velocidad experimental; por integración, la (2) conduce a

$$\ln \left(\frac{\theta_e}{\theta_e - \theta} \right) = kt, \quad (3)$$

expresión que se puede reagrupar como

$$\theta = \theta_e (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

obteniéndose así una ecuación de la forma de la (1). De ser válida esta ley, una representación del primer miembro de la (3) en función del tiempo daría una recta de pendiente k ; sin embargo, θ_e no es fácil de obtener de los gráficos de θ vs t . Para obtener ambos valores se recurrió a un método numérico consistente en minimizar la suma

$$S = \sum_i \left[\theta_i - \theta_e (1 - e^{-kt_i}) \right]^2$$

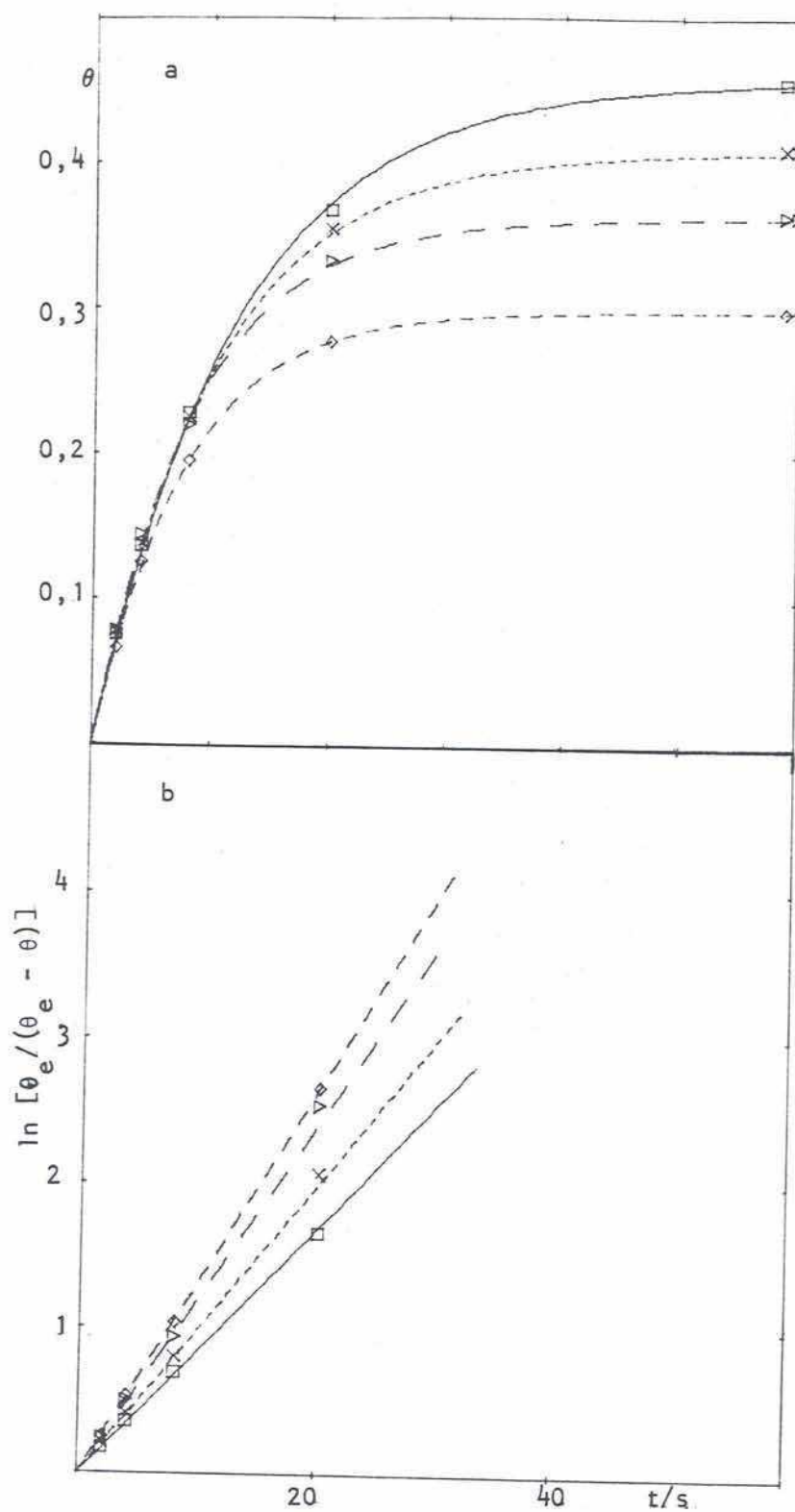


Figura 6. Cinética de adsorción de Cl^- sobre Pt.

a) θ vs. t .

b) $\ln [\theta_e / (\theta_e - \theta)]$ vs t .

(\square) 0,7 V.

(\times) 0,6 V.

(\triangleright) 0,5 V.

(\diamond) 0,4 V.

$T = 20^\circ$.

$c = 1,6 \cdot 10^{-4}$ M.

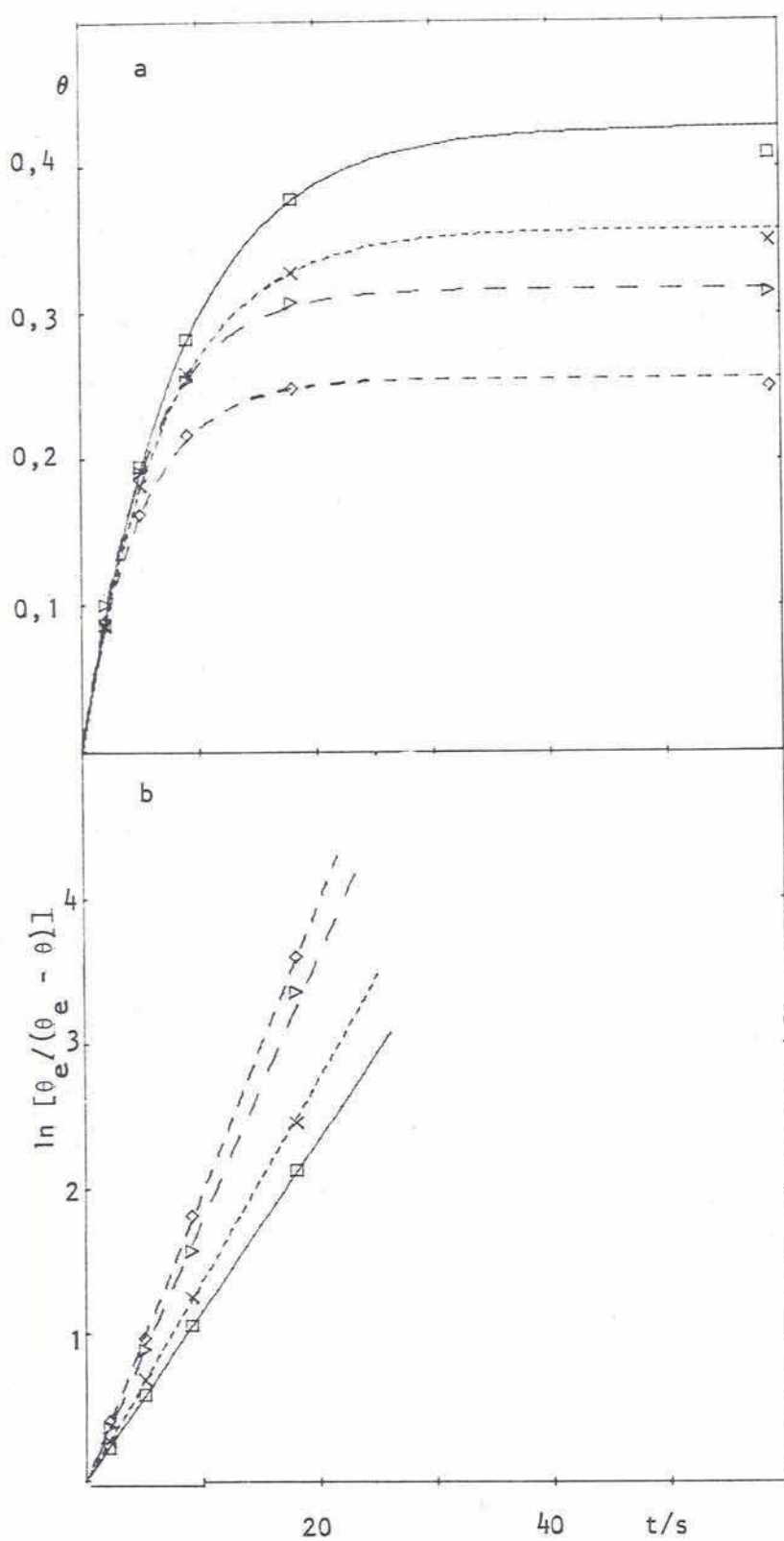


Figura 7. Cinética de adsorción de Cl^- sobre Pt.

a) θ vs t .

b) $\ln [\theta_e / (\theta_e - \theta)]$ vs t .

(\square) 0,7 V.

(X) 0,6 V.

(\triangleright) 0,5 V.

(\diamond) 0,4 V.

$T = 40^\circ$.

$c = 1,6 \cdot 10^{-4}$ M.

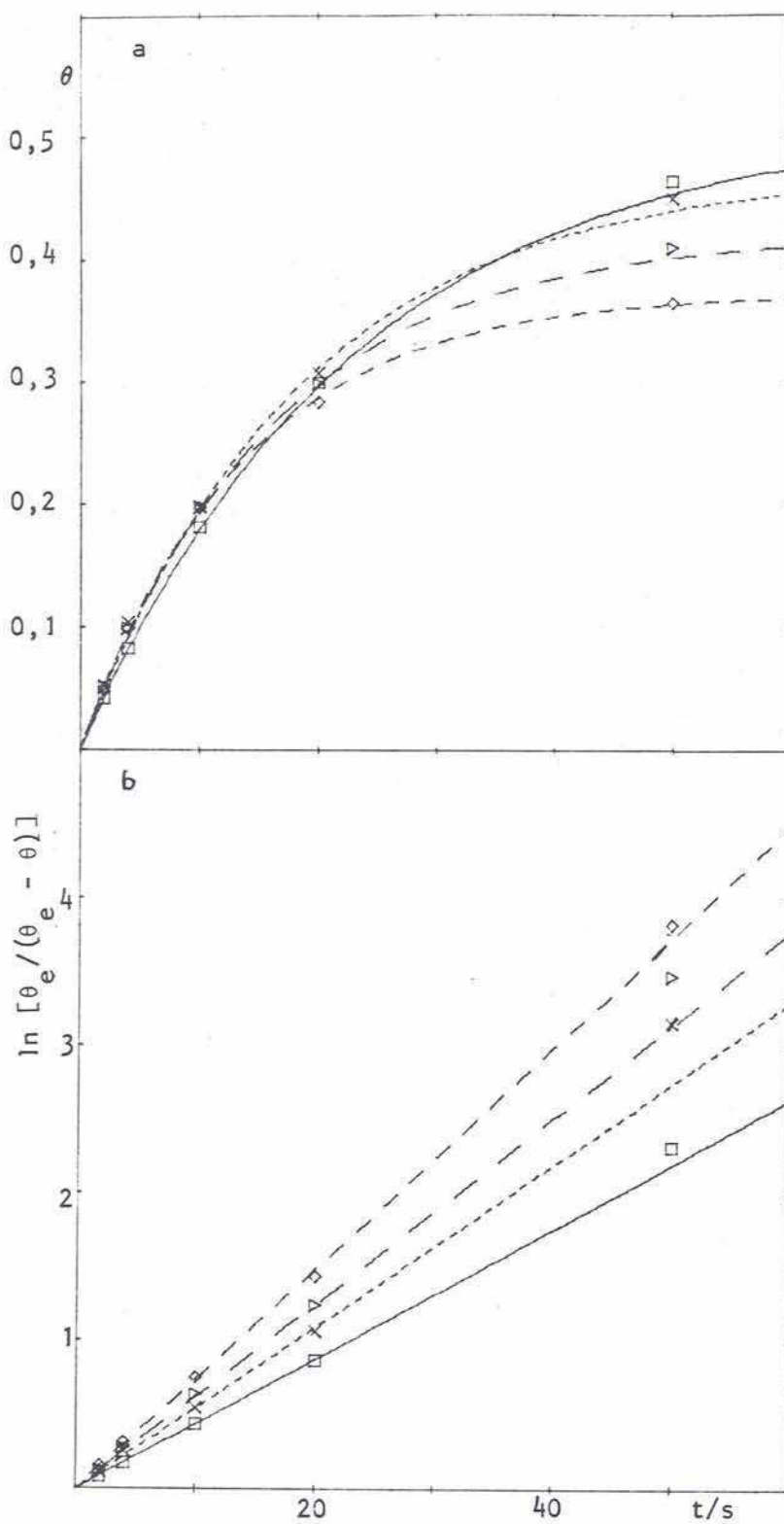


Figura 8. Cinética de adsorción de Cl^- sobre Pt.

a) θ vs t .

b) $\ln \theta_e / (\theta_e - \theta)$ vs t .

(\square) 0,7 V.

(\times) 0,6 V.

(\triangleright) 0,5 V.

(\diamond) 0,4 V.

$T = 20^\circ$.

$c = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

donde t_i y θ_i son los valores experimentales; la minimización se hizo por el método de los gradientes conjugados¹³⁸ y con los resultados obtenidos se construyeron representaciones según la ec. (3), obteniéndose en general rectas como se muestra en las partes (b) de las figuras 6-8; ocasionalmente se debió reajustar el valor de θ_e para llegar a una buena recta, pero finalmente se obtuvo buen ajuste en todos los casos†.

Se ve entonces que la ley de primer orden (2) representa bien los resultados experimentales. Nótese que, si bien dicha expresión corresponde en primera instancia a adsorción irreversible como



también una etapa simple reversible, por ejemplo, conduce al mismo tipo de expresión; en efecto, para tal caso la variación de θ en el tiempo sería

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta) - k_{-1}\theta$$

que se puede reagrupar como

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 - (k_1 + k_{-1})\theta = (k_1 + k_{-1}) \left(\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} - \theta \right)$$

que es equivalente a la (2). Como se discute en 2.2.1, otros mecanismos más complejos pueden conducir a la misma forma, de manera que la expresión experimental (2) no implica ningún mecanismo particular.

Los θ_e calculados del ajuste aparecen en la tabla IV.1, y los de k en la tabla IV.2.

2.1.2 Parámetros Cinéticos

Los datos de la tabla IV.2 muestran una dependencia compleja de k con la concentración; la representación del $\log k$ en función de c (fig. 9 y 10) indica que k es de orden ~ 1 en el rango de concentraciones inter-

†Se adoptó este método de ajuste en lugar de uno basado directamente en iteraciones sobre la ecuación (3) porque en este último caso se llega a valores erróneos de k , debido a que la forma de la (3) hace que los puntos a tiempos cortos tengan poco peso en el cálculo.

TABLA IV.1

CUBRIMIENTOS DE EQUILIBRIO - θ_e

Los potenciales están dados en V vs ENH y las concentraciones en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

T = 7,5°

$\begin{matrix} \text{E} \\ \text{c} \end{matrix}$	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,07	0,07	0,08	0,09	0,10	0,09
$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,10	0,20	0,23	0,28	0,21
$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,18	0,18	0,19	0,24	0,27	0,28
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,26	0,28	0,33	0,34	0,35
$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,31	0,33	0,36	0,39	0,39	0,48
$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,39	0,50	0,51	0,52	0,56	0,59
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,34	0,41	0,44	0,48	0,48	0,50
$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,34	0,42	0,44	0,48	0,47	0,48
$9,4 \cdot 10^{-4}$	0,39	0,42	0,47	0,49	0,49	0,50
$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,39	0,46	0,51	0,55	0,57	0,57

T = 20°

$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,07
$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,05	0,09	0,17	0,17	0,24
$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,11	0,13	0,15	0,17	0,16	0,17
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,22	0,22	0,25	0,27	0,28	0,30
$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,31	0,34	0,34	0,38	0,44
$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,28	0,32	0,38	0,40	0,42	0,42
$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,30	0,36	0,41	0,43	0,46	0,47
$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,27	0,34	0,40	0,43	0,47	0,54
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,29	0,38	0,44	0,45	0,48	0,52
$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,33	0,41	0,47	0,53	0,54	0,56
$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,30	0,36	0,42	0,43	0,44	0,47
$9,4 \cdot 10^{-4}$	0,37	0,42	0,47	0,50	0,52	0,53
$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,36	0,41	0,48	0,51	0,53	0,54

T = 30°

$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05
$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,07	0,03	0,08	0,15	0,11
$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,10	0,10	0,15	0,13	0,19	0,16
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,28	0,26	0,33	0,34	0,34
$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,29	0,35	0,38	0,42	0,42
$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,28	0,33	0,37	0,40	0,44	0,46
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,28	0,34	0,40	0,42	0,43	0,43
$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,24	0,32	0,38	0,40	0,45	0,46
$9,4 \cdot 10^{-4}$	0,33	0,37	0,45	0,47	0,50	0,51
$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,37	0,42	0,46	0,49	0,51	0,53

(continúa)

TABLA IV.1

(Continuación)

T = 40°

$c \backslash E$	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,05	0,07	0,08	0,14	0,12
$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,14	0,17	0,16	0,20	0,14
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,19	0,23	0,27	0,28	0,31	0,30
$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,24	0,29	0,33	0,36	0,38	0,39
$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,32	0,36	0,40	0,43	0,43
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,32	0,38	0,41	0,45	0,48
$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,22	0,28	0,33	0,38	0,40	0,44
$9,4 \cdot 10^{-4}$	0,32	0,39	0,43	0,45	0,45	0,47
$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,41	0,46	0,49	0,52	0,49

TABLA IV.2

CONSTANTES DE VELOCIDAD - k/s^{-1}

Los potenciales están dados en V vs ENH y las concentraciones en $mol.l^{-1}$

T = 7,5°

$c \backslash E$	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,0020	0,0030	0,0036	0,0035	0,0040	0,0088
$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,010	0,0073	0,0076	0,0065	0,0038	
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,021	0,022	0,020	0,015	0,013	0,010
$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,041	0,043	0,036	0,033	0,033	0,022
$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,091	0,095	0,11	0,096	0,080
$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,17	0,16	0,13	0,13	0,12	0,13
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,25	0,23	0,23	0,21	0,21
$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,59	0,49	0,46	0,39	0,40	0,41
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,84	0,76	0,78	0,73	0,78

(continúa)

TABLA IV.2

(Continuación)

T = 20°

$\frac{c}{E}$	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,032	0,029	0,013	0,0080	0,0058	0,0040
$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,020	0,019	0,021	0,016	0,018	0,013
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,036	0,037	0,038	0,032	0,028	0,025
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,076	0,060	0,054	0,050	0,043	0,037
$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,062	0,053	0,043	0,043	0,040	0,037
$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,12	0,10	0,091	0,084	0,085
$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,24	0,16	0,13	0,12	0,10	0,087
$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,19	0,17	0,16	0,15	0,13
$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,29	0,25	0,22	0,19	0,18	0,18
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,34	0,31	0,29	0,28	0,27	0,26
$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,75	0,63	0,55	0,47	0,44	0,40
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,4	1,2	1,0	0,80	0,77	0,76

T = 30°

$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,027	0,016	0,045	0,012	0,0073	0,0088
$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,027	0,020	0,017	0,017	0,012	0,011
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,054	0,024	0,034	0,026	0,022	0,021
$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,089	0,066	0,052	0,047	0,043	0,042
$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,015	0,013	0,013	0,11	0,11	0,10
$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,25	0,23	0,19	0,20	0,20	0,21
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,41	0,35	0,32	0,30	0,28	0,28
$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	0,70	0,58	0,57	0,52	0,52
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,5	1,3	1,0	0,95	0,91	0,91

T = 40°

$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,029	0,035	0,018	0,014	0,010	0,0058
$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,036	0,017	0,017	0,018	0,013	
$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,047	0,042	0,035	0,032	0,031	0,029
$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,083	0,069	0,057	0,055	0,050	0,048
$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,20	0,18	0,14	0,12	0,12	0,11
$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,29	0,26	0,23	0,21	0,19	0,18
$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,41	0,40	0,35	0,32	0,31	0,28
$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,89	0,77	0,63	0,56	0,51	0,52
$2,2 \cdot 10^{-3}$	1,2	1,1	0,72	0,75	0,79	0,89

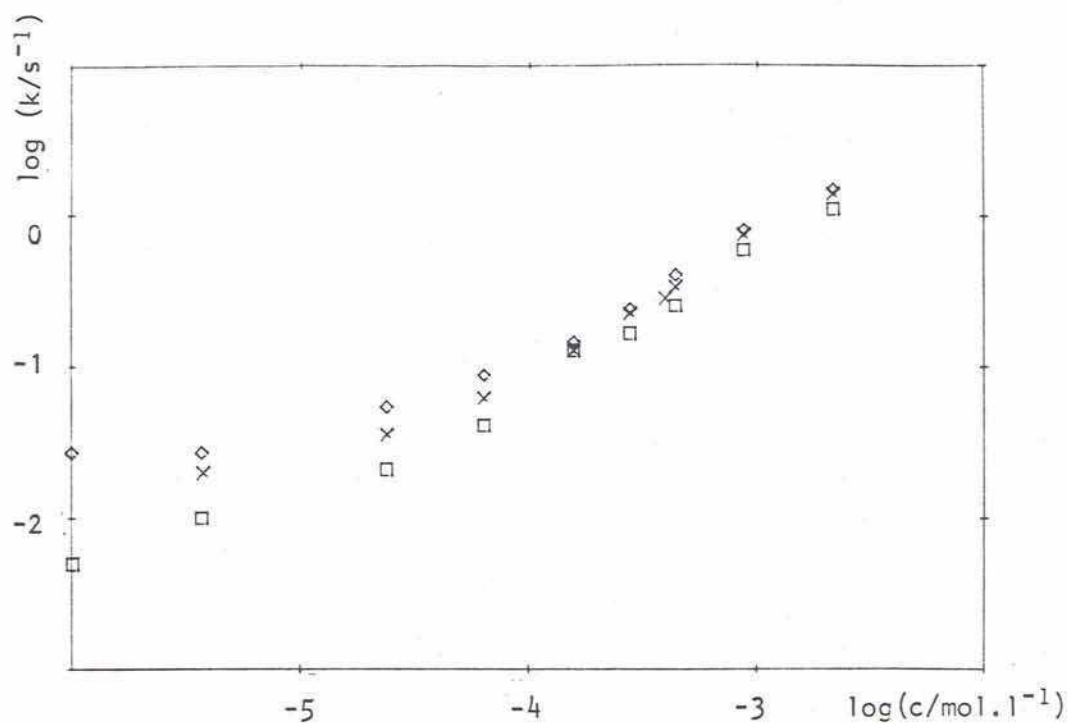


Figura 9. Dependencia de la constante de velocidad con la concentración; $E = 0,4$ V; $T = 7,5^{\circ}(\square)$, $20^{\circ}(X)$, $30^{\circ}(\Delta)$.

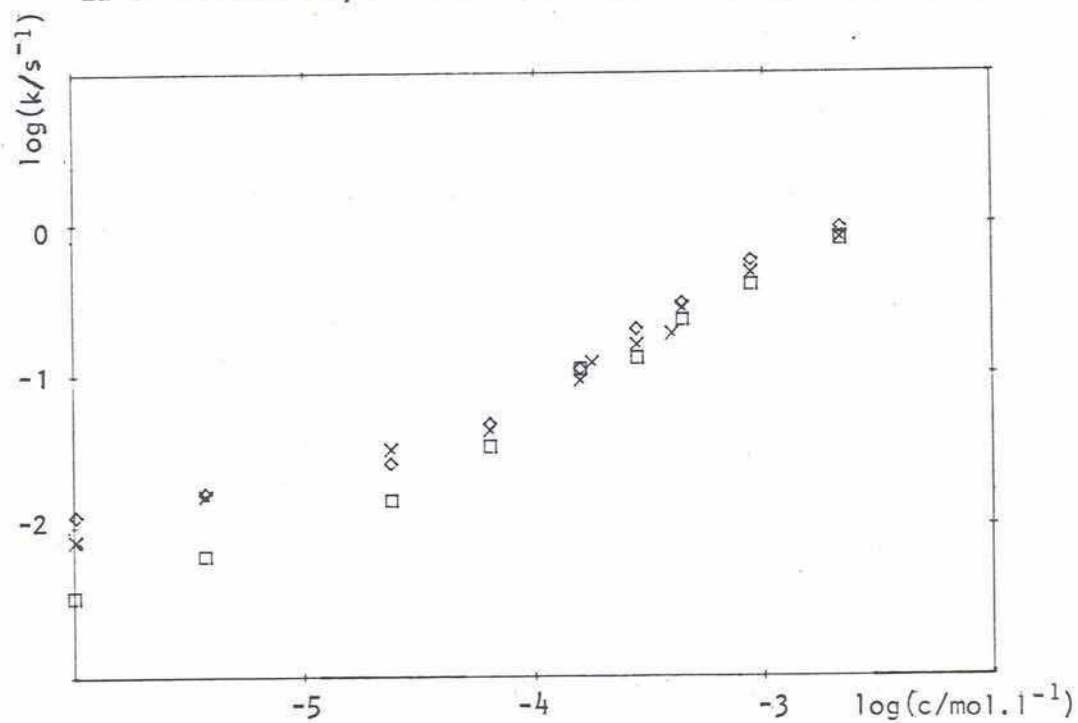


Figura 10. Igual a figura 9 para $E = 0,65$ V.

medias (aproximadamente 10^{-5} a 10^{-3} M), tendiendo a un valor límite a concentraciones más bajas; en el otro extremo del rango parece insinuarse una tendencia similar, aunque no se lo puede afirmar con certeza. En el primer caso, por otra parte, la tendencia observada también debe tomarse con cierta precaución, por una parte porque en esa zona de concentración la adsorción del cloruro es acompañada por la del bisulfato con aproximadamente la misma velocidad, y entonces es posible que el límite observado esté vinculado con la adsorción del HSO_4^- ; además, en estas concentraciones los θ_{Cl^-} están muchas veces sobre el límite del error experimental, lo cual evidentemente relativiza los resultados. Sin embargo debe notarse que la tendencia a un límite se observa consistentemente en todos los casos.

Se calcularon las energías de activación experimentales, encontrándose que, para $c > 10^{-5}$ M, son aproximadamente constantes y del orden de 6-12 kJ/mol; para concentraciones menores se encuentra una tendencia a aumentar, aunque no es segura por los motivos apuntados más arriba.

2.1.3 Isotermas de Adsorción

2.1.3.1 Análisis Preliminar

La representación de los θ_e obtenidos en función del logaritmo de la concentración (fig. 11 y 12) muestra isotermas que alcanzan una saturación, pero el cubrimiento de saturación, que se denotará θ_s , no es único sino que depende del potencial y de la temperatura. Este hecho (que ya se encontrara, en alguna medida, en los resultados de Bagotsky³⁸), poco común, indica que se trata de un fenómeno de características complejas, ya que en principio se esperaría que el valor de saturación fuese único; en efecto, como es sabido^{15,121} los sistemas que alcanzan un valor límite de cubrimiento son aquellos en los cuales la adsorción es localizada y en monocapa, como por ejemplo los que verifican isotermas tipo Langmuir o Frumkin (véase tabla IV.3, o ref.¹⁵), y tal límite está dado por el número de sitios de adsorción, que es una característica de la superficie. Es posible, sin embargo, que los θ_s observados no sean los reales sino que resulten de algún proceso superpuesto que, o bien remueva los aniones de la superficie, o altere de alguna manera la carga medida en la electrosorción de oxígeno.

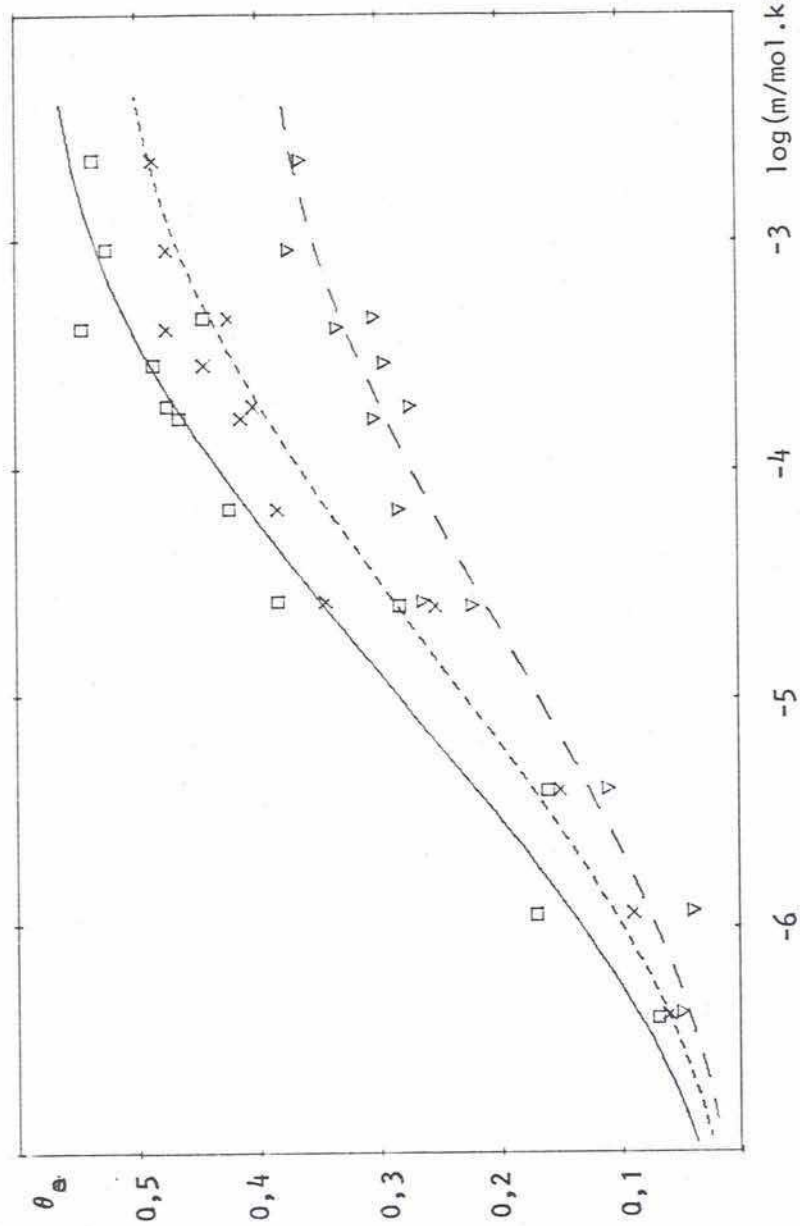


Figura 11. Dependencia con el potencial de la isoterma de adsorción. (\square) 0,4 V; (\times) 0,6 V; (∇) 0,7 V. $T = 20^\circ$.

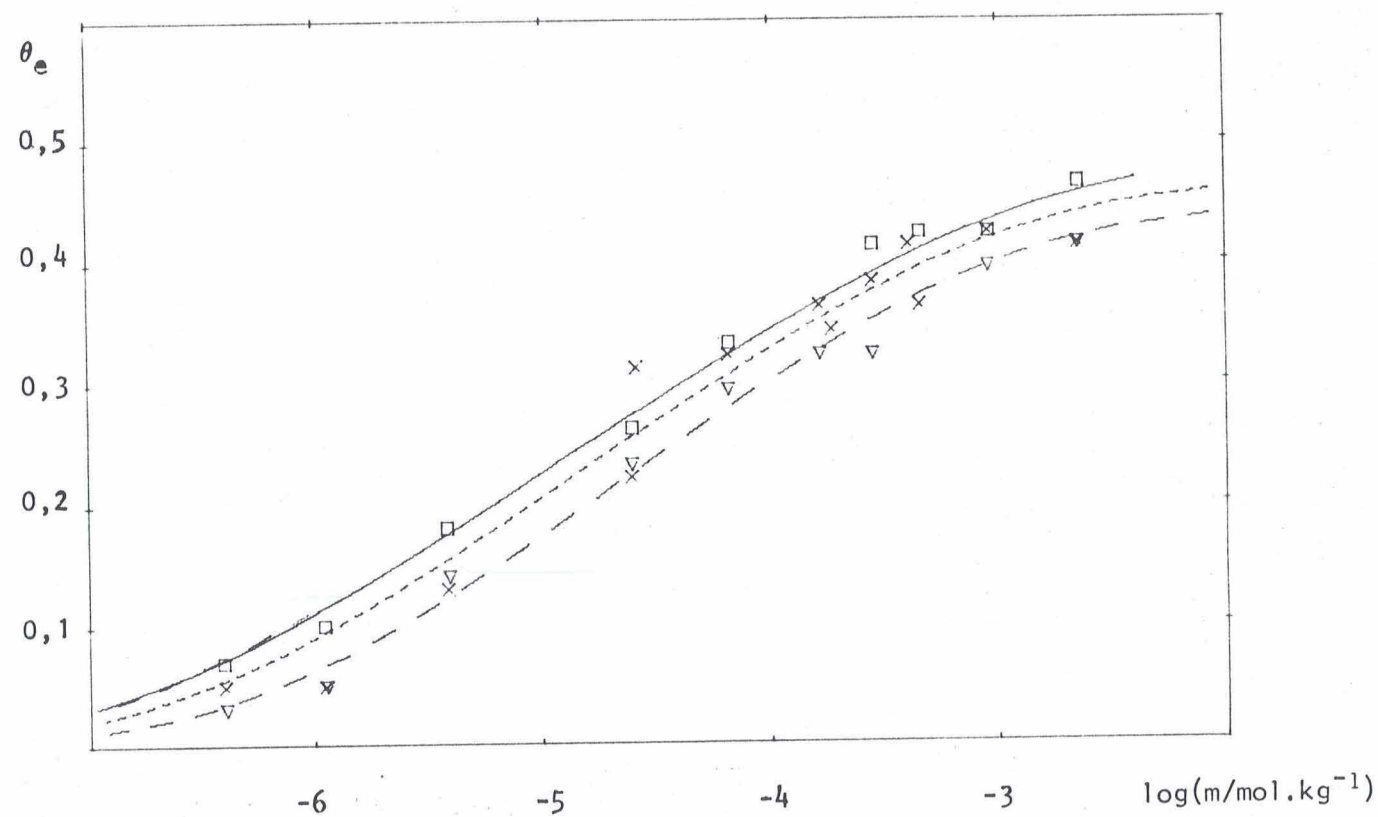
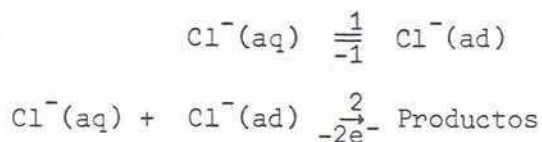


Figura 12. Dependencia con la temperatura de la isoterma de adsorción; (\square) 7.5° ; (\times) 20° ; (∇) 40° . $E = 0.5$ V.

Una posibilidad, en el primer caso, es que los θ_s medidos sean valores estacionarios a causa de una reacción electroquímica posterior a la adsorción. Bajo esta suposición, se puede plantear tentativamente siguiendo a Conway y Gileadi¹²⁴ un esquema del tipo:



con las siguientes leyes cinéticas:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 c (1 - \theta) e^{-\alpha g \theta} \\ v_{-1} &= k_{-1} \theta e^{(1 - \alpha) g \theta} \\ v_2 &= k_2 c \theta e^{(1 - \alpha) g \theta}; \end{aligned}$$

en estado estacionario se cumple que

$$\frac{d\theta}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad (5)$$

de donde se obtiene

$$\frac{c}{\frac{1}{\beta} + \frac{c}{\gamma}} = \frac{\theta_e}{1 - \theta_e} e^{g \theta_e} \quad (6)$$

donde $\beta = k_1/k_{-1}$, $\gamma = k_1/k_2$, c es la concentración de Cl^- y g un parámetro de interacción. Resulta inmediato que si $c \rightarrow \infty$,

$$\gamma = \frac{\theta_s}{1 - \theta_s} e^{g \theta_s}$$

lo cual predice un $\theta_s < 1$. Sin embargo, este planteo implica la existencia de una corriente faradaica estacionaria una vez alcanzada la condición (5). Es posible estimar el orden de magnitud de dicha corriente como sigue: de (5) se ve que cuando $\theta \rightarrow 0$, la velocidad inicial $v_0 \rightarrow k_1 c$, y a partir de los datos experimentales (teniendo en cuenta la (2)) también es $v_0 = k_1 \theta_e$; tomando por ejemplo para $E = 0,6 \text{ V}$, $T = 20^\circ$ y $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, resulta que $v_0 \approx 0,5 \text{ s}^{-1}$ de donde $k_1 \approx 230 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Por otra parte, es posible ajus-

tar los datos de θ_e (tabla IV.1) a la (6), y para 0,6 V y 20° se obtiene $\beta = 3,5 \cdot 10^5$; $\gamma = 150$ y $g = 10$ y entonces $k_2 \approx 1,5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Para la concentración dada, $\theta_e \approx 0,5$ lo que da, en estado estacionario, $v_2 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ o sea $i \approx 4 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, corriente que sería perfectamente detectable (y proporcional a la concentración); sin embargo, experiencias efectuadas con concentraciones de ese orden y mayores no muestran ninguna corriente detectable (con respecto a un blanco con electrolito soporte solamente) dentro de $\pm 2 \text{ } \mu\text{Acm}^{-2}$, lo cual lleva a descartar esta posibilidad.

Una alternativa consiste, en principio, en que ocurra una reacción química catalizada por el platino, es decir que la etapa 2 del esquema anterior sea, en cambio,



(es necesario que $\text{Cl}^-(\text{aq})$ aparezca en esta etapa para que se mantenga la forma de la (6), que lleva a $\theta_s < 1$). Sin embargo, en vista de las otras especies presentes en el sistema: Na^+ , H^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- y agua, esta hipótesis aparece como muy improbable, ya que no se conocen reacciones que puedan ocurrir en estas condiciones.

Otro posible efecto que merece más atención es que durante el barrido anódico en la zona de óxido haya superpuesta una corriente de oxidación parcial de la especie adsorbida, de tal forma que los θ medidos sean

$$\theta = \frac{\Delta Q}{Q_H} = \frac{Q_{\text{ox}}^0 - (Q_{\text{ox}} - Q_{\text{Cl}^-})}{Q_H} = \theta_{\text{real}} - \frac{Q_{\text{Cl}^-}}{Q_H}$$

y la variación observada en los θ_s vendría dada por Q_{Cl^-} , que debería hacerse menor con el aumento del potencial de adsorción; esto -que en principio parece poco probable ya que se trata de una oxidación parcial- sería factible si parte de la transferencia de carga se efectuase durante la adsorción, en proporción creciente con el potencial, de manera que Q_{Cl^-} sería la diferencia entre la carga total transferida (en cualquier caso) al final del barrido ($E \sim 1,1 \text{ V}$) y la que circuló durante la adsorción. Sin embargo, dos hechos se oponen a esta suposición: por una parte, ella implica una transferencia de carga importante de parte del anión, lo que está en contradicción con la baja valencia de electrosorción hallada por

Novak y Conway⁹⁷. Por otro lado, debería observarse un pulso de corriente anódica durante la adsorción, de tanto mayor magnitud cuanto más rápida sea aquella; por ejemplo, a 0,75 V debe entregarse, durante la espera, una carga al menos equivalente a la diferencia en θ observada entre este potencial y 0,40 V, que sería (ver tabla IV.1) de $\sim 44 \mu\text{Ccm}^{-2}$; como en este orden de concentraciones dicho cubrimiento se alcanza en ~ 1 s, esto implica un pulso de aproximadamente $40 \mu\text{Acm}^{-2}$ de corriente media, y en la experiencia, salvo un pulso capacitivo muy breve debido al salto de potencial, no se observa ninguna corriente de ese orden.

También podría pensarse que es un efecto del método indirecto para obtener el grado de cubrimiento, y que aún en una superficie cubierta en forma prácticamente total por aniones pudiera formarse una fracción apreciable de monocapa de óxido, de manera que el ΔQ medido no sea proporcional a θ cuando éste es alto; sin embargo, la dependencia de θ_s con E no es explicable de esta manera, sino que se esperaría la dependencia inversa, o a lo sumo ninguna dependencia con E , y por lo tanto esta hipótesis tampoco es viable.

Finalmente, puede señalarse que es de descartar un efecto de impurezas, ya que el problema en discusión ocurre en las concentraciones más altas, donde la adsorción es muy rápida y por lo tanto aquéllas no tienen tiempo suficiente de alcanzar el electrodo.

Todo esto lleva a la conclusión que, a la luz de los hechos conocidos y experimentalmente accesibles, es necesario admitir que el comportamiento es intrínseco del sistema, y entonces la asignación de isotermas deberá tener en cuenta este hecho.

2.1.3.2 Asignación de una Isoterma

La asignación de una isoterma particular de entre las más conocidas en la literatura, que se resumen en la tabla IV.3^{15,121}, a un sistema dado es en general difícil y a veces insegura, y a menos que se disponga de datos extremadamente precisos, es dificultoso poder distinguir con seguridad entre isotermas de forma similar (véase la figura 5-11 de la ref.¹⁵). Por ello se ha preferido partir de consideraciones a priori sobre la naturaleza del sistema en estudio, para descartar las que por sus características resulten poco adecuadas para este sistema. Así, a partir

TABLA IV.3

ISOTERMAS DE ADSORCION

Nombre	Ecuación de estado	Isoterma	Descripción
Ley de Henry	$\phi = RT\Gamma$	$\beta a = RT\Gamma$	Gas ideal bidimensional
Van der Waals	$(\phi + \Gamma^2 a')(1 - b\Gamma) = RT\Gamma$	$\beta a = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2a'\theta}{bRT}\right]$ $\theta \equiv b\Gamma$	Gas bidimensional de Van der Waals
Volmer	$\phi = \frac{RT\Gamma}{1 - b\Gamma}$	$\beta a = \frac{RT}{b} \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right); \theta \equiv b\Gamma$	Fase adsorbida móvil de esferas rígidas sin interacción
Virial	$\phi = RT\Gamma + f\Gamma^2$	$\beta a = RT\Gamma \exp(2f\Gamma/RT)$	Gas bidimensional con interacciones de a pares
Helfand, Frisch y Lebowitz modificada	$\phi = RT \frac{\Gamma}{(1 - b\Gamma)^2} + f\Gamma^2$	$\beta a = \frac{\theta}{1 - \theta} \cdot \exp\left[g\theta + \frac{1}{1 - \theta} + \frac{1}{(1 - \theta)^2} - 2\right]$ $\theta \equiv b\Gamma$	Gas bidimensional de esferas rígidas

(continúa)

TABLA IV.3

(Continuación)

Nombre	Ecuación de estado	Isoterma	Descripción
Langmuir	$\phi = -RT\Gamma_s \ln(1 - \Gamma/\Gamma_s)$	$\beta a = \frac{\Gamma}{\Gamma_s - \Gamma} = \frac{\theta}{1 - \theta}$	Adsorción localizada sin interacción
Frumkin	$\phi = -RT\Gamma_s \ln(1 - \Gamma/\Gamma_s) + f\Gamma^2$	$\beta a = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{g\theta}$ $\theta \equiv \Gamma/\Gamma_s$	Adsorción localizada con interacciones
Temkin	$\phi = f\Gamma^2 \quad (0,2 < \theta < 0,8)$	$\beta a = e^{g\theta}$ $\theta \equiv \Gamma/\Gamma_s$	Calor de adsorción dependiente en forma lineal de θ

ϕ : Presión bidimensional o de esparcimiento

Γ : Concentración superficial

b : Coárea

Γ_s : Concentración de saturación (número de sitios por unidad de área)

f, g : Parámetros de interacción ($g = 2f/RT$)

$\beta = e^{-\Delta G^0/RT}$

del conocimiento actual de la interfase metal sólido solución-(véase cap. II) es razonable considerar como más probable para este caso adsorción fija que móvil, y muy probablemente con interacciones, ya que se trata de iones que conservarían una parte considerable de su carga⁹⁷, lo cual conduce a una isoterma del tipo de Frumkin, la que por otra parte se ha encontrado aplicable a muchos sistemas¹⁵. La misma está caracterizada por dos parámetros: $\beta (= f(\Delta G_{ad}^{\circ}))$ y g (parámetro de interacción), a los que debe agregarse un tercero para tener en cuenta la saturación a cubrimientos menores que la unidad; esto puede hacerse en una isoterma de Frumkin modificada como sigue:

$$\beta a = \frac{\theta}{\theta_s - \theta} e^{g\theta} \quad (7)$$

expresión que ajusta bien los datos experimentales; cabe señalar, en conexión con lo discutido más arriba, que una isoterma para fase móvil, tal como la de Helfand, Frisch y Lebowitz modificada, se ajusta también razonablemente a los datos, pero la dispersión resulta mayor y no predice un comportamiento límite, y si se introduce un tercer parámetro como en el caso de la (7) el ajuste desmejora considerablemente. Los parámetros correspondientes a la (7) hallados en el cálculo se reúnen en las tablas IV.4 a IV.6; en particular, se observa que el ΔG_{ad}° es aproximadamente

$$\Delta G_{ad}^{\circ}(T,E) = \Delta G_{ad}^{\circ}(T,0) - 0,14FE$$

y de la dependencia de ΔG_{ad}° con T se obtiene $\Delta H_{ad}^{\circ} = (-30 \pm 5) \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $\Delta S_{ad}^{\circ} = (-80 \pm 20) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

2.2 Discusión

Un primer examen de los resultados indica que el fenómeno en estudio no es de interpretación simple; esto surge si se consideran la dependencia de la constante de velocidad con la concentración (fig. 9 y 10) y del cubrimiento límite θ_s con E y T (fig. 13). El segundo punto llama particularmente la atención ya que indicaría, en primera instancia, una dependencia del número de sitios de adsorción (o bien de los disponibles) con dichas variables, mientras que el primero evidencia un mecanismo complejo, en razón del cambio de orden a bajas concentraciones.

TABLA IV.4

ENTALPIAS LIBRES ESTANDAR DE ADSORCION: $-\Delta G_{ad}^{\circ}/\text{kJ.mol}^{-1}$

Los estados tipos son $a = 1$ (escala molal) y $\theta = 0,25$

T \ E	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
7,5	25,12	26,09	27,33	28,25	28,97	29,82
20	24,17	24,99	27,01	28,08	28,53	28,37
30	23,42	25,24	27,56	28,16	29,08	28,32
40	23,28	25,53	26,98	28,24	28,99	28,44

TABLA IV.5

CUBRIMIENTOS DE SATURACION: θ_s

T \ E	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
7,5	0,42	0,48	0,53	0,56	0,59	0,60
20	0,39	0,47	0,51	0,54	0,57	0,59
30	0,38	0,45	0,49	0,51	0,54	0,55
40	0,37	0,44	0,48	0,50	0,53	0,52

TABLA IV.6

PARAMETROS DE INTERACCION: g

T \ E	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
7,5	13	11	10	9	9	9
20	12	11	9	9	8	9
30	11	10	8	8	8	8
40	10	9	8	7	8	7

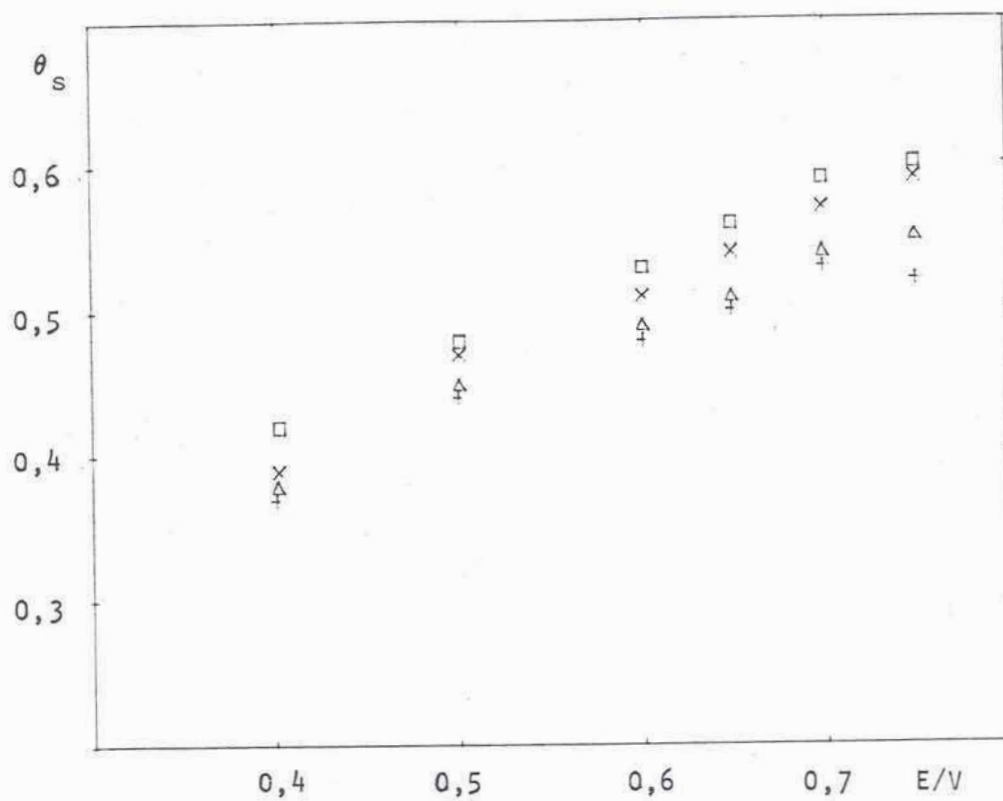


Figura 13. Cubrimiento de saturación en función de E y T . (\square) $7,5^\circ$; (\times) 20° ; (Δ) 30° ; ($+$) 40° .

En lo que sigue, se discutirán algunas alternativas en cuanto al mecanismo, para luego tratar lo relacionado con las isoterms.

2.2.1 Análisis Cinético

Como se indicó anteriormente, este proceso responde a una cinética de primer orden en el área libre, en tanto que el orden respecto del anión es dependiente de su concentración; como se discutió en la sección II.2, en otros trabajos se han propuesto cinéticas distintas: particularmente, la escuela rusa³⁸ asigna a estos fenómenos una ley logarítmica en el tiempo, aunque los resultados de dichos autores se describen también con la de primer orden (4)⁶⁷. Anteriormente³⁹ este comportamiento se atribuyó a un proceso tipo crecimiento de núcleos, que conduce a una expresión similar a la (4):

$$\theta = A(1 - e^{-kt})$$

pero esta ecuación se aplica cuando hay solapamiento de núcleos, es decir en un estadio avanzado del proceso, en tanto que aquí ese comportamiento se manifiesta en todo el rango de tiempos que dura la adsorción, por lo cual la primera interpretación resulta preferible.

Otro aspecto a tener en cuenta es la posibilidad de control difusional (al menos en forma parcial), especialmente a bajas concentraciones. La ausencia de relación lineal entre θ y $t^{1/2}$ indica que esto es poco probable, y el cálculo estimativo que sigue ayuda a confirmar la ausencia de dicho control. Bajo la suposición de difusión lineal semiinfinita, cuando $c(x=0)=0$ (fig. 14) el espesor de la capa de difusión viene dado por

$$\delta = \sqrt{Dt} \quad . \quad (8)$$

Si la adsorción estuviese controlada por difusión, se puede decir que al tiempo t el número de moles de Cl^- adsorbido será igual a la cantidad en defecto en la solución (área sombreada en la fig. 14), es decir que

$$n_{\text{ad}} = A\Gamma = \frac{A'f_r\theta Q_H}{F} \quad , \quad (9)$$

donde A es el área real del electrodo, A' el área geométrica, f_r el factor de rugosidad y los demás factores tienen el significado ya conocido.

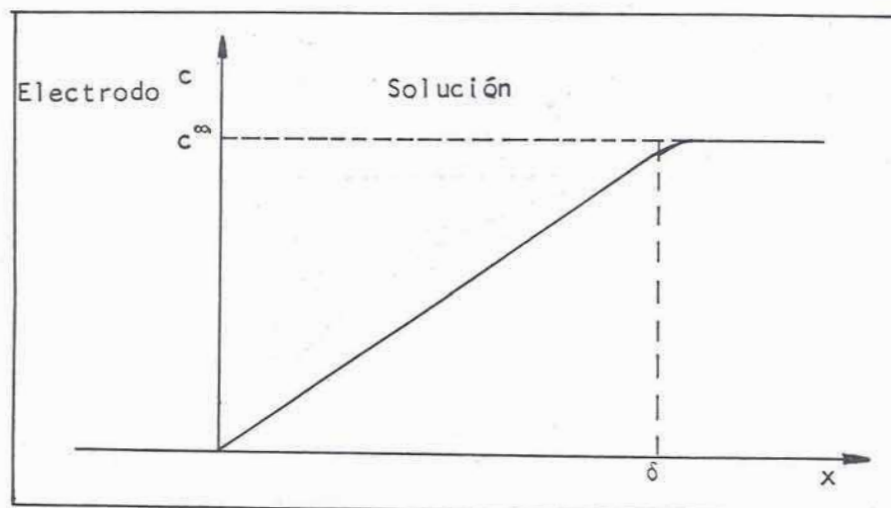


Figura 14. Perfil de concentración para difusión lineal semiinfinita.

TABLA IV.7

t/s	θ	n_{dif}/A	n_{ad}/A
15	0,11	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
30	0,17	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$
60	0,22	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$
120	0,28	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$

debiera ser igual a

$$n_{\text{dif}} = \int_0^{\delta} dn(x) = \int_0^{\delta} c(x)A'dx = \int_0^{\delta} \frac{c^{\infty}x}{\delta} A'dx = \frac{c^{\infty}A'\delta}{2}; \quad (10)$$

reagrupando, y con la (8), la condición queda

$$\frac{n_{\text{dif}}}{A'} = \frac{c^{\infty}\sqrt{Dt}}{2} = \frac{n_{\text{ad}}}{A'} = \frac{f_r \theta Q_H}{F} \quad (11)$$

En la tabla IV.7 se comparan los cálculos de n_{dif}/A' y n_{ad}/A' para $c = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, usando valores experimentales de θ para distintos tiempos, θ_s de la tabla IV.5 y tomando $D = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, según Lobo y Teixeira¹²³. Como se ve, hay una diferencia de más de tres órdenes de magnitud lo que permite asegurar, pese a la relativa crudeza del cálculo, que dado el pequeño número de moles involucrado en la adsorción la difusión no tiene ninguna influencia.

Por todo lo visto hasta aquí, se ve que es necesario considerar mecanismos relativamente complejos. Para ello pueden plantearse algunas ideas preliminares:

- i) En general, el electrodo está inicialmente cubierto en forma total (o en una elevada proporción) por el solvente, lo cual lleva a pensar que la remoción del agua de la superficie debe tener lugar en algún momento previo a la adsorción, y puede influir en la cinética.
- ii) Se ha sugerido⁴⁶ que la adsorción de aniones provoca (o está acompañada por) una reconstrucción superficial del electrodo; en otras palabras, podría producirse desplazamiento de átomos metálicos en la superficie, que podría ser una etapa previa o una consecuencia de la adsorción.
- iii) Otro aspecto a tener en cuenta es la pérdida (parcial o total) del agua de solvatación del cloruro, que debe necesariamente ocurrir y puede tener influencia en la cinética.
- iv) Debe considerarse también la reversibilidad de la adsorción; esto, que en alguna ocasión fuera descartado⁷⁹, fue sin embargo demostrado por Horanyi⁸⁰ y es por otra parte evidente dada la aplicabilidad del método de pulsos potencioestáticos.
- v) En general, la isoterma de adsorción debe estar relacionada con el mecanismo; en particular, si se cumple una isoterma de Frumkin, es neces-

rio que la dependencia exponencial en θ que aparece en la misma se vea reflejada en una o más etapas elementales; es decir, que la velocidad de tal o tales etapas esté afectada por las interacciones entre los iones adsorbidos (o eventualmente, heterogeneidad superficial).

Finalmente, puede agregarse que la baja energía de activación hallada experimentalmente sugiere también un mecanismo complejo. Teniendo en cuenta todo lo señalado, se pueden formular algunas hipótesis mecanísticas como las que se presentan en la tabla IV.8; de ellas sólo se analizarán detenidamente algunos casos, dado que el conocimiento experimental del sistema es incompleto, quedando sin dilucidar aspectos tales como la relación entre la estructura superficial del electrodo y la del agua en la interfase, la distribución de los iones adsorbidos en la superficie, etc.

TABLA IV.8

Mecanismo	Etapas
I	$M.H_2O \rightleftharpoons M + H_2O$ 1,-1
	$M + Cl^-(aq) \rightleftharpoons M.Cl^-$ 2,-2
II	$M(a) \rightleftharpoons M(b)$ 1,-1
	$M(b) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons M(b).Cl^-$ 2,-2
III	$M.H_2O \rightleftharpoons M + H_2O$ 1,-1
	$Cl^-.nH_2O \rightleftharpoons Cl^-(n-m)H_2O + mH_2O$ 2,-2
	$M + Cl^-(n-m)H_2O \rightleftharpoons M.Cl^-(n-m)H_2O$ 3,-3
IV	$M(a).H_2O \rightleftharpoons M(b).H_2O$ 1,-1
	$M(b).H_2O + Cl^- \rightarrow M(a).Cl^- + H_2O$ 2
	$M(a).Cl^- + H_2O \rightarrow M(a).H_2O + Cl^-$ 3
V	$M(a).H_2O \rightleftharpoons M(a) + H_2O$ 1,-1
	$M(a) + Cl^- \rightarrow M(b).Cl^-$ 2
	$M(b).Cl^- \rightarrow M(b) + Cl^-$ 3
	$M(b) + H_2O \rightarrow M(a).H_2O$ 4

El primer mecanismo supone la desorción del agua como paso previo a la adsorción del anión. Las ecuaciones cinéticas son:

$$v_1 = k_1(1 - \theta - \theta_0) \quad (12)$$

$$v_{-1} = k_{-1}\theta_0 \quad (13)$$

$$v_2 = k_2\theta_0c \quad (14)$$

$$v_{-2} = k_{-2}\theta \quad (15)$$

donde θ es el grado de cubrimiento de Cl^- , θ_0 la fracción de superficie descubierta y por lo tanto $(1 - \theta - \theta_0)$ representa el cubrimiento de H_2O . θ_0 es, formalmente, un "intermediario" del proceso. Las variaciones de θ y de θ_0 con t son:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_2 - v_{-2} \quad (16)$$

$$\frac{d\theta_0}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} \quad (17)$$

cuando se alcanza el equilibrio,

$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{\theta=\theta_e} = \left. \frac{d\theta_0}{dt} \right|_{\theta=\theta_e} = 0 \quad (18)$$

y combinando las expresiones (12) a (18) se obtiene (siendo θ_e el cubrimiento de equilibrio):

$$\frac{\theta_e}{1 - \theta_e} = \frac{k_1 k_2 c}{k_{-2}(k_1 + k_{-1})} \quad (19)$$

que es la isoterma de adsorción para este caso. Para obtener una ley cinética en θ es necesario hallar una expresión para θ_0 ; si se aplica a éste la hipótesis de estado estacionario (más adelante se examina la consistencia de esta suposición) $d\theta_0/dt = 0$, resulta:

$$\theta_0 = \frac{k_1(1-\theta) + k_{-2}\theta}{k_1 + k_{-1} + k_2c} \quad (20)$$

y entonces se obtiene para la velocidad de adsorción:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_2c \frac{k_1(1-\theta) + k_{-2}\theta}{k_1 + k_{-1} + k_2c} - k_{-2}\theta \quad (21)$$

que se puede reescribir como

$$\frac{d\theta}{dt} = k(\theta_e - \theta) \quad (22)$$

con

$$k = \frac{k_1 k_2 c + k_{-2}(k_1 + k_{-1})}{k_1 + k_{-1} + k_2 c} \quad (23)$$

$$\theta_e = \frac{k_1 k_2 c}{k_1 k_2 c + k_{-2}(k_1 + k_{-1})} \quad (24)$$

(esta última expresión es equivalente a la (19), como puede comprobarse fácilmente). Se obtiene así una ley cinética (22) concordante con la experimental (4), pero no ocurre lo mismo con la isoterma (ec. (19) ó (24)) ya que predice un cubrimiento límite $\theta_s = 1$ cuando $c \rightarrow \infty$.

Antes de proseguir, conviene examinar la consistencia de la hipótesis de estado estacionario en este caso; si se introduce en la (20) la expresión integrada de θ (4), resulta

$$\theta_0 = \frac{k_1[1 - \theta_e(1 - e^{-kt})] + k_{-2}\theta_e(1 - e^{-kt})}{k_1 + k_{-1} + k_2 c} \quad (25)$$

y derivando respecto a t ,

$$\frac{d\theta_0}{dt} = \frac{k_{-2}k\theta_e e^{-kt} - k_1k\theta_e e^{-kt}}{k_1 + k_{-1} + k_2 c} ; \quad (26)$$

si ahora se introducen (23) y (24), queda:

$$\frac{d\theta_0}{dt} = \frac{k_1 k_2 c e^{-kt}}{(k_1 + k_{-1} + k_2 c)^2} (k_{-2} - k_1) . \quad (27)$$

Esta expresión se anularía sólo si $k_{-2} = k_1$, lo cual no puede en modo alguno asegurarse; sin embargo, puede verse que el primer factor en la (27) es siempre pequeño. Analizando para $t = 0$, que es el peor caso:

- i) Para $c \rightarrow 0$ y $c \rightarrow \infty$ dicho término tiende a 0;
- ii) si $k_2 c \approx k_1 + k_{-1}$, entonces resulta que

$$\frac{k_1 k_2 c}{(k_1 + k_{-1} + k_2 c)} \approx \frac{k_1 k_2 c}{4(k_1 + k_{-1})} \approx \frac{k_1}{4(k_1 + k_{-1})}$$

que es siempre menor que la unidad; además, para la etapa 1 es altamente probable que $k_{-1} \gg k_1$, con lo cual resulta que la $d\theta_0/dt$ es siempre pequeña. Por otra parte, el hecho que la isoterma obtenida a través de este tratamiento (24) coincida con la hallada directamente (19) es otro argumento en favor de su aplicabilidad. En los demás casos se alcanzan resultados similares, por lo que en lo sucesivo se obviará esta verificación.

El caso II introduce como hipótesis el desplazamiento de un átomo superficial; aquí $M(b)$ representaría al átomo metálico (o más generalmente, al sitio de adsorción) en una configuración particular, necesaria para adsorber al anión. Este mecanismo tiene la misma forma que el I y conduce a resultados totalmente equivalentes, o sea que tampoco predice la isoterma hallada experimentalmente.

En el III se incorpora la desolvatación del anión al esquema cinético; en este caso la resolución de las ecuaciones lleva a expresiones cinéticas complejas, con términos en θ^2 , de manera que no es aplicable.

Los mecanismos IV y V derivan del II retomando la hipótesis de reconstrucción superficial, pero ahora suponiendo que es provocada por la adsorción del Cl^- , y admitiendo que persista algún tiempo después de desorberse éste; el V incluye además la primera etapa del I, relacionada con la remoción del agua de la superficie.

Si se plantean las ecuaciones cinéticas para las etapas del IV y se opera en la misma forma que en el caso I, se obtiene la isoterma:

$$\frac{\theta_e}{\theta_s - \theta_e} = \frac{(k_1 + k_3)k_2}{k_3(k_1 + k_{-1})} c \quad (28)$$

donde

$$\theta_s = \frac{k_1}{k_1 + k_3} \quad (29)$$

es el cubrimiento límite para $c \rightarrow \infty$; y, aplicando nuevamente la hipótesis

de estado estacionario se llega a una ley de velocidad coincidente con la (4):

$$v = \frac{d\theta}{dt} = k(\theta_e - \theta)$$

con θ_e según la (28) y

$$k = k_3 + \frac{k_1 k_2 c}{k_1 + k_{-1} + k_2 c} \quad (30)$$

Se ve que este mecanismo permite predecir $\theta_s < 1$ así como la cinética de primer orden halladas experimentalmente; además, la (30) permite predecir la dependencia de k con c observada (figs. 9 y 10), ya que

$$\lim_{c \rightarrow 0} k = k_3 \equiv k^0 \quad (31)$$

$$\lim_{c \rightarrow \infty} k = k_1 + k_3 \equiv k^\infty \quad (32)$$

y en la zona intermedia, tal que $k_2 c \ll k_1 + k_{-1}$ pero $k_3 \ll \frac{k_1 k_2 c}{k_1 + k_{-1}}$,

$$k \approx \frac{k_1 k_2 c}{k_1 + k_{-1}}$$

que es de orden 1 en c , tal como ocurre en la práctica para $10^{-5} M \leq c \leq 10^{-3} M$. Sin embargo, aún subsisten algunas dificultades, como muestra el siguiente cálculo estimativo: tómese, por ejemplo, para 20° y $0,65$ V, el θ_s de la tabla IV.5 y $k^\infty \sim 1 \text{ s}^{-1}$ (fig. 10), y con las expresiones (29) y (32) se obtienen $k_1 \sim 0,5 \text{ s}^{-1}$ y $k_3 \sim 0,5 \text{ s}^{-1}$; pero según la (31) k_3 debiera ser igual a $k^0 \sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (fig. 10). Esta discrepancia, como se verá, desaparece en el caso V, que en los demás aspectos da resultados similares al presente.

El mecanismo V es, como se dijo similar al anterior, con la diferencia, en cuanto al manejo de las ecuaciones cinéticas, que ahora aparecen dos intermediarios formales, que serían $M(a)$ y $M(b)$ "libres", es decir sin agua ni anión adsorbidos. Si se plantea estado estacionario para ambos y se opera en forma similar a los otros casos, se llega, para la isoterma, a

$$Kc = \frac{\theta_e}{\theta_s - \theta_e} \quad (33)$$

con

$$K = \frac{k_2(k_1 + k_3 + k_1 k_3 / k_4)}{k_3(k_1 + k_{-1})} \quad (34)$$

y

$$\theta_s = \frac{k_1}{k_1 + k_3 + k_1 k_3 / k_4} \quad (35)$$

mientras que la ley cinética nuevamente se obtiene concordante con la (4), con

$$k = k_3 + \frac{k_1 k_2 c (1 + k_3 / k_4)}{k_1 + k_{-1} + k_2 c} \quad (36)$$

Con estos resultados es posible explicar el comportamiento cinético experimental del sistema en estudio. Con respecto a la isoterma, este mecanismo lleva a un cubrimiento de saturación menor que la unidad, ec. (35); sin embargo, en la (33) no aparece el término de interacciones hallado experimentalmente (ec. (7)). Si se introduce una dependencia de este tipo en k_2 :

$$k_2 = k_2^0 e^{g\theta} \quad (37)$$

entonces con las expresiones (33) y (34) se llega a

$$\beta c = \frac{\theta_e}{\theta_s - \theta_e} e^{g\theta}$$

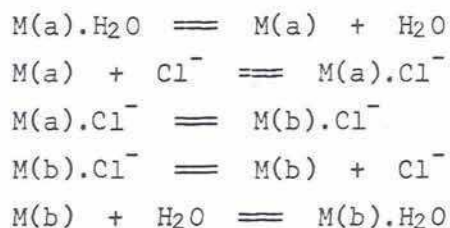
con

$$\beta = \frac{k_2^0(k_1 + k_3 + k_1 k_3 / k_4)}{k_3(k_1 + k_{-1})} \quad (38)$$

de manera que la dependencia experimental de la energía libre de adsorción con θ podría explicarse con la (37); debe notarse que ésta no es la única manera posible, pero al no disponerse de evidencia experimental que permita conocer más precisamente la cinética elemental del proceso, un planteo más detallado de esta cuestión sería muy especulativo. Obsérvese, por otra parte, que la (37) implica en definitiva admitir, dentro del presente esquema, una cinética del tipo de Roginskii-Zeldovitch para la etapa 2, suposición que es razonable dado que esta etapa es justamente la adsorción del anión. Esto sin embargo introduce una complicación, ya que de

la (36) aparece ahora una dependencia de k con θ ; pero esto no sería un factor muy importante, ya que a altas concentraciones en el denominador prevalece el término en c y el efecto se cancela, en tanto que a bajas concentraciones θ varía poco y el efecto sería pequeño; por otra parte, una integración numérica de la (4), usando las (35) y (36), con valores de las distintas constantes estimados en la forma delineada al discutir las expresiones (31) y (32) indica que la desviación por causa de la (37) estaría dentro del error experimental en θ .

Las hipótesis recién examinadas muestran que es posible explicar el comportamiento cinético experimental con un mecanismo que tenga en cuenta la influencia del agua adsorbida y la posible reconstrucción (o alguna alteración) de la superficie por efecto de este proceso. El último mecanismo examinado parece así adecuado, ya que conduce a un comportamiento concordante con el experimental introduciendo hipótesis razonables. Los mecanismos planteados podrían haberse derivado de algún otro más general que tuviese en cuenta otros aspectos, como ser el principio de reversibilidad microscópica; una hipótesis podría ser la siguiente:

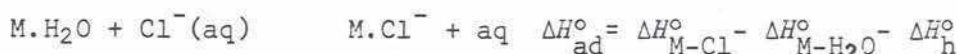


la cual no es sino una generalización directa del mecanismo V; con todo, conduce a un tratamiento bastante complejo, con dos intermediarios formales ($M(a)$ y $M(b)$) cuyas expresiones (de estado estacionario) son interdependientes y llevan a resultados complicados, siendo necesario introducir hipótesis simplificadoras que en definitiva llevan este esquema a la forma del V, u otra similar, para así tener coincidencia con los resultados. Sin embargo, como ya se ha dicho, la información disponible sobre el problema no es muy completa, lo que hace del planteo de este mecanismo y su posterior simplificación un camino algo arbitrario, y por eso se ha preferido partir directamente de hipótesis más simples.

2.2.2 Aspectos Termodinámicos.

Debido a la falta de información experimental acerca de la interacción Pt-H₂O (sólo recientemente se han hecho algunos estudios¹²⁵⁻¹²⁷ pero en fase gaseosa, y no proveen información sobre las energías involucradas), no puede hacerse un análisis termodinámico completo, pero de todas maneras es posible extraer algunas conclusiones.

En primer lugar, por ser un proceso exotérmico y activado, es dable suponer que se trata de una quimisorción, lo que está de acuerdo con observaciones previas³⁸. Por otra parte, si se considera el siguiente esquema:



con el valor experimental de $\Delta H_{\text{ad}}^\circ$ y con $\Delta H_h^\circ = -340$ kJ/mol¹²⁸ resulta que $\Delta H_{\text{M-Cl}}^\circ - \Delta H_{\text{M-H}_2\text{O}}^\circ = -370$ kJ/mol; para el caso del mercurio, se ha calculado la entalpía de adsorción del agua¹²⁹⁻¹³¹, resultando ser del orden de -56 kJ/mol, y como el platino sería menos hidrofílico que el mercurio⁹⁸ podría esperarse que $\Delta H_{\text{Pt-Cl}}^\circ$ sea por lo menos del orden de -320 kJ/mol. Este valor debe tomarse como una estimación muy aproximada, ya que podría ser afectada, entre otros factores, por una deshidratación parcial del anión, lo cual produciría una variación apreciable en dicho resultado; de cualquier manera, parece lícito admitir que la interacción metal-anión es en este caso bastante fuerte.

Con respecto a la entropía de adsorción, pueden hacerse estimaciones más seguras, en vista de la menor influencia de la naturaleza del metal. Tomando también como referencia el caso del Hg, Andersen y Bockris¹²⁹ y González Maroto¹³⁰ han calculado el ΔS_{ad} suponiendo adsorción móvil; en este cálculo entran cuatro contribuciones: i) la entropía de desorción del agua; ii) los cambios de entropía traslacional y vibracional que sufre el anión al adsorberse; iii) los cambios de entropía por la desolvatación

parcial del anión y iv) la variación de entropía de formación de enlaces hidrógeno del agua que pierde el anión. De estos factores, i) y ii) dependen del tipo de adsorción que se suponga para el agua y el cloruro, respectivamente; siguiendo el modelo de Andersen y Bockris¹²⁹, si se toma para ambos adsorción deslocalizada resulta $\Delta S_{ad} \approx -8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, en tanto que para el caso en que sea fija se obtiene $\sim -57 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, valor más cercano al experimental. Por otra parte, el resultado del cálculo depende de diversos factores y suposiciones que entran en el mismo^{130,132}, principalmente el cubrimiento de agua ($\sim 0,9$ según Andersen y Bockris¹²⁹), y el número total de moléculas de agua de hidratación¹³⁰, principalmente en conexión con la entropía de uniones hidrógeno del agua¹³²; estos factores afectan fuertemente el resultado¹³⁰ y podrían explicar la discrepancia observada.

Con respecto al parámetro de interacción, este en principio podría interpretarse como $g = 2w/kT$ ^{122,133}, donde w es la energía de interacción por partícula para $\theta=1$. Si se calcula w a partir de la tabla IV.6, se encuentra que es independiente de la temperatura pero dependiente del potencial en forma compleja (figura 15); esto indicaría que no es posible separar la energía de adsorción en suma de interacciones partícula-electrodo y partícula-partícula¹⁵. Por otra parte, debe notarse que, si se calcula la energía de repulsión entre dos cargas unitarias separadas por una distancia del orden de 5 \AA -que, como se ve más adelante, es un valor razonable para la separación entre los cloruros- resulta ser $\sim 4.10^{-12} \text{ erg}$, es decir alrededor de un orden de magnitud mayor que los w observados. Como por otra parte la relativamente baja dependencia del ΔG_{ad}^0 con E hace pensar que el cloruro retiene, al menos parcialmente, su carga (lo que también fue señalado por Novak y Conway⁹⁷), debe admitirse que las interacciones están combinadas en forma compleja.

Los cubrimientos de saturación, θ_s , dependen del potencial y de la temperatura; este hecho, que ya apareciera en la literatura³⁸ para este sistema, es sin embargo muy poco común, y no parece tener una explicación sencilla. Si se calculan las concentraciones superficiales correspondientes, tomando como referencia la de una monocapa de hidrógeno para $\theta=1$,

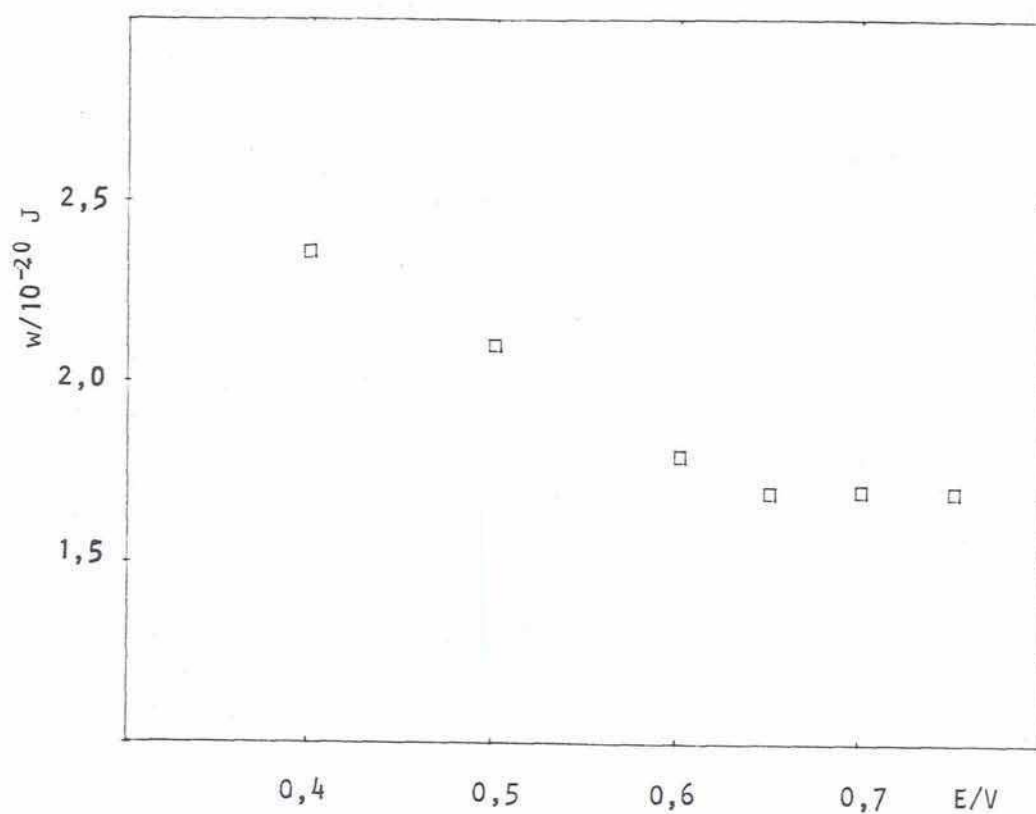


Figura 15. Energías de interacción (promedio sobre 4 temperaturas) en función del potencial.

se hallan valores comprendidos entre $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$ (a 0,40 V) y $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$ (a 0,75 V), a $T=20^\circ$; a partir de estos valores, y suponiendo que los aniones se ubiquen en un retículo hexagonal, resultan distancias ión-ión comprendidas entre 5 y 4 Å, respectivamente. Estas variaciones, junto con el hecho de responder a una isoterma de adsorción localizada, tornan muy poco aceptable la hipótesis de variación del número de sitios en la superficie, ya que implicaría alteraciones superficiales muy importantes para un metal sólido. Una explicación podría ser que las variaciones del potencial afecten el número promedio de moléculas de agua que el Cl^- conserva al adsorberse, de tal manera que el número de sitios observado correspondería a los no bloqueados por el agua de solvatación conservada en cada caso. Debe notarse que en estas condiciones la concentración de aniones resultaría menor que las calculadas más arriba, ya que la distancia entre aniones debería ser necesariamente mayor, teniendo en cuenta que el radio cristalográfico del Cl^- es de 2,76 Å, lo cual lleva a una distancia de $\sim 4,6$ Å sin considerar ninguna otra partícula. Debido a la falta de información sobre las interacciones Pt- H_2O ya mencionada, un cálculo teórico para esta situación sería muy difícil y sumamente especulativo.

3. Casos de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pt}$ y HClO_4/Pt

Las experiencias realizadas de adsorción de bisulfato sobre platino muestran un comportamiento parecido al del cloruro; se observa que la cinética es de primer orden en el área (figura 16), aunque mucho más lenta, teniendo en cuenta las concentraciones respectivas. Al igual que en el caso del Cl^- , observaciones previas³⁷ adjudicaban a este proceso una cinética de Roginskii-Zeldovitch⁶⁶, pero dichos resultados pueden representarse en todo el rango de tiempos por una ley del tipo de la (4)⁶⁷; los resultados experimentales pueden procesarse por el mismo método empleado para el cloruro (sec. 2.1.1), y los resultados obtenidos para k y θ_e aparecen en las tablas IV.9 y IV.10; para θ_e se observa una dependencia con E similar al caso del cloruro (figura 17), mientras que la dependencia con la temperatura es inversa: el cubrimiento aumenta con T . En cuanto a k , se observa que tiende a disminuir con el potencial, en tanto

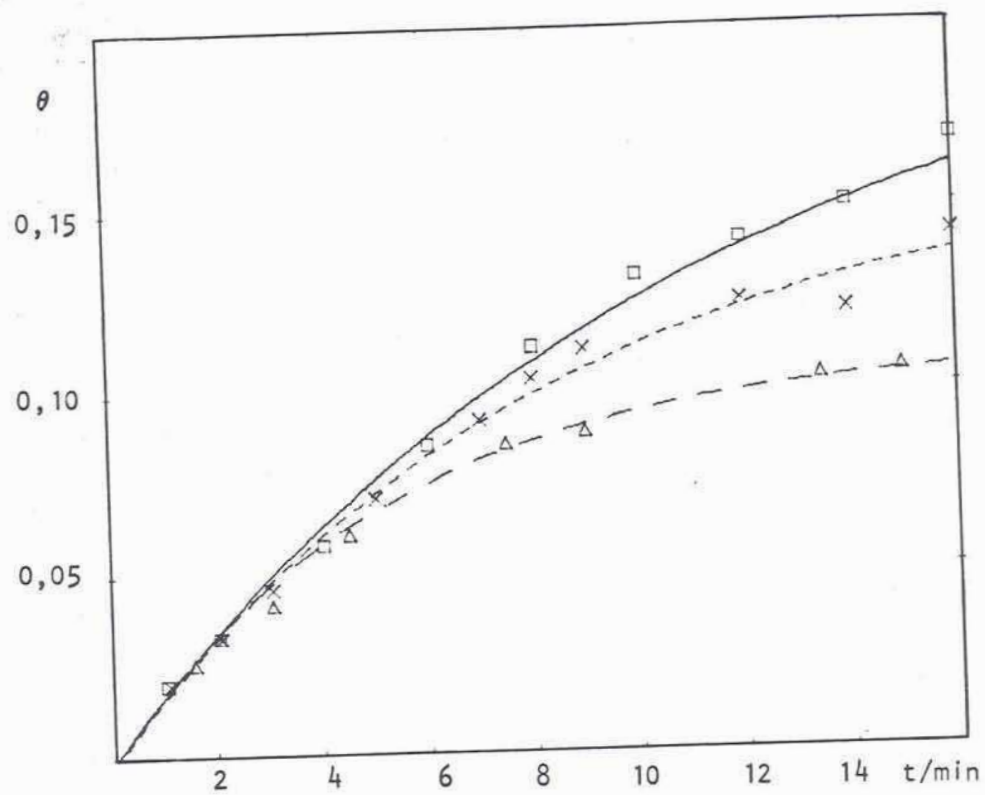


Figura 16. Cinética de adsorción de HSO_4^- (1 M) sobre platino. (—□—) 0,7 V; (---×---) 0,6 V; (---△---) 0,5 V.

TABLA IV.9

CUBRIMIENTOS DE EQUILIBRIO - θ_e - H_2SO_4/Pt

T \ E	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
7,5	0,11	0,15	0,17	0,18	0,19	0,18
20	0,15	0,19	0,28	0,26	0,29	0,28
30	0,14	0,20	0,28	0,32	0,35	0,38
40	0,10	0,16	0,24	0,32	0,39	0,35

TABLA IV.10

CONSTANTES DE VELOCIDAD - k/minuto^{-1}

T \ E	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75
7,5	0,22	0,17	0,18	0,17	0,18	0,20
20	0,20	0,17	0,11	0,14	0,13	0,14
30	0,27	0,22	0,17	0,15	0,14	0,12
40	0,30	0,28	0,26	0,21	0,16	0,24

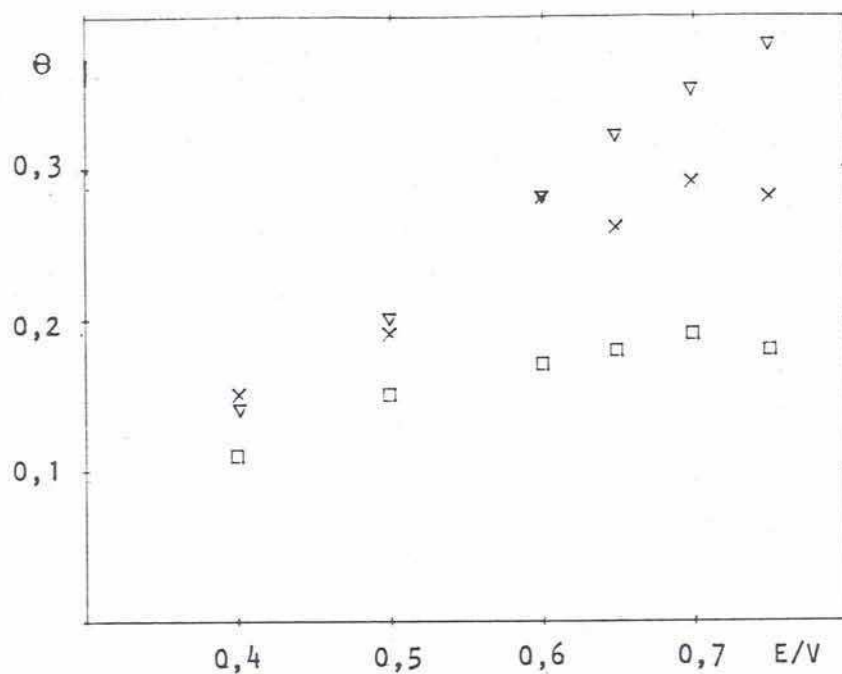


Figura 17. θ_e vs E para Pt/H_2SO_4 1 M. (\square) 7,5°; (\times) 20°; (∇) 30°.

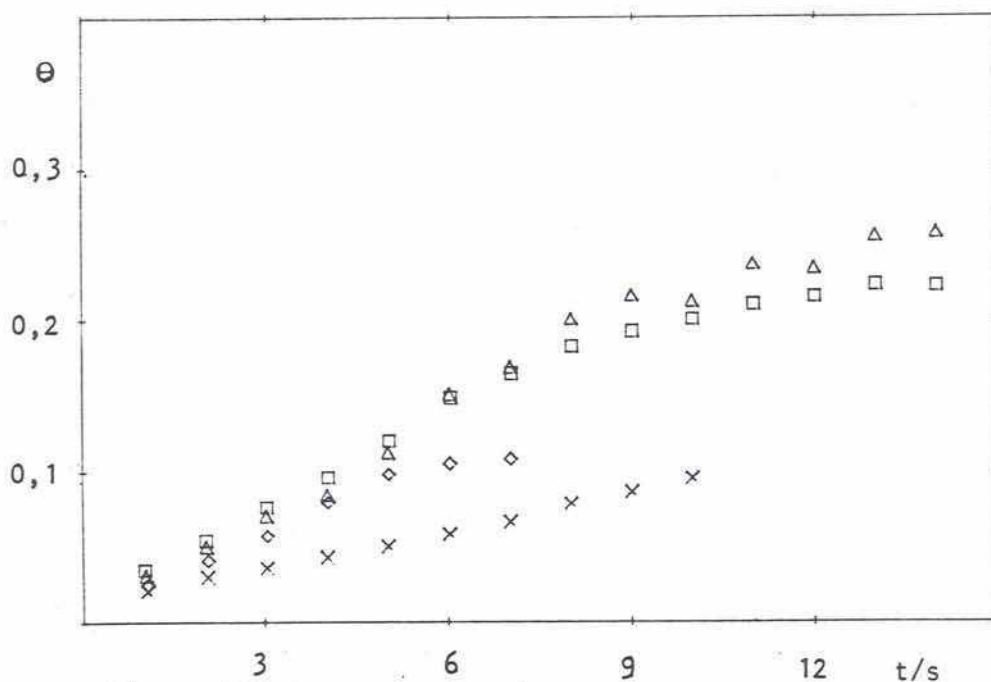


Figura 18. θ vs t para $Pt/HClO_4$ 1 M. $T = 20^\circ$. (\times) 0,5 V; (\diamond) 0,6 V; (\square) 0,7 V; (\triangle) 0,75 V.

que de su dependencia con la temperatura se obtiene una energía de activación de $\sim -25 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Si bien la similitud cinética podría hacer suponer que el HSO_4^- se comporta en forma similar a la del cloruro, el análisis muestra que ese no es el caso; por una parte, la dependencia de θ_e con T indica que debe ser un proceso endotérmico, lo cual conduce a pensar que las energías involucradas en el proceso son bastante distintas; por otro lado, la mayor energía de activación, junto a la menor velocidad de adsorción, sugieren también diferencias cinéticas. Obviamente, la causa está en las diferencias entre ambos aniones, y deben señalarse en primer lugar las distintas interacciones con el metal y -especialmente- con el agua; por tratarse de un oxoanión, con posibilidad de formar uniones hidrógeno, es evidente que estas interacciones son mucho más fuertes que en el caso del Cl^- , y esta sería la principal causa de la dependencia inversa de θ_e con T en este caso respecto del anterior. Este factor también tendría influencia en la cinética, como ya ha sido señalado en el caso del oro³⁹, y las diferencias en este aspecto también estarían influenciadas por los distintos tamaños de ambos aniones.

Con respecto al perclorato, si bien no puede hacerse un estudio cuantitativo confiable, al menos con los métodos disponibles, porque se reduce a Cl^- lentamente²⁹, pueden hacerse algunos ensayos. Los mismos muestran (figura 18) que se adsorbe en una extensión comparable a la del bisulfato, pero la cinética sería bastante diferente; sin embargo el tiempo en que se alcanza el cubrimiento de equilibrio es del mismo orden. Por otra parte, se observa que la dependencia de dicho valor con el potencial es bastante más marcada en este caso. Estas observaciones llevarían a la conclusión, en primera instancia, de que la naturaleza del proceso es bastante distinta al caso del HSO_4^- , y ello podría estar vinculado con las distintas estructuras de solvatación de ambos aniones³⁹.

4. Conclusiones

i) La cinética de la adsorción de Cl^- y HSO_4^- sobre platino se describe con una ley de primer orden respecto del área libre; en el primer caso el estudio del orden respecto de la concentración muestra un comportamiento complejo, resultando el mismo igual a 1 en el rango $10^{-5} \text{ M} \leq c \leq 10^{-3} \text{ M}$, y ten-

diendo a 0 por debajo de 10^{-5} M. Este comportamiento puede explicarse a través de un mecanismo complejo en el que intervienen la desorción del agua y la reconstrucción superficial.

ii) Las isotermas de adsorción del Cl^- corresponden al tipo localizado (lo que se confirma por la variación de entropía de adsorción hallada) y con interacciones de tipo repulsivo; como se observa una pequeña variación de la entalpía libre de adsorción con el potencial, las mismas deben atribuirse a fuerzas electrostáticas. Por otra parte, sin embargo, la dependencia del parámetro de interacción y del cubrimiento de saturación con el potencial indican que en este caso no es aplicable la separación de la energía de adsorción en contribuciones independientes partícula-partícula y partícula-sustrato.

iii) Por tratarse de un proceso activado y exotérmico, debe ser considerado como de quimisorción. Por otro lado, las energías de adsorción son relativamente bajas, en comparación con estimaciones teóricas para adsorción de aniones sobre mercurio; esto concuerda con un mecanismo complejo ya que el mismo implica para la entalpía de adsorción un balance entre las distintas contribuciones: interacciones sustrato-ión y sustrato-agua y reconstrucción superficial.

iv) Los cubrimientos de saturación son dependientes del potencial, lo cual indica que, a cada E, una fracción de los sitios superficiales es inaccesible al adsorbato.

v) En el caso del bisulfato, si bien hay similitud cinética con el cloruro, las energías involucradas son bastante distintas, lo cual es atribuible a la interacción más fuerte del primero con el agua.

CAPITULO V

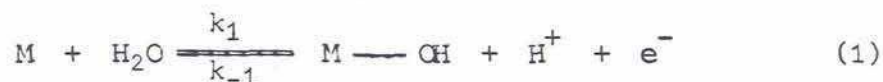
DESARROLLO DE UN METODO PARA LA DETERMINACION DEL GRADO DE CUBRIMIENTO

1. Generalidades

En este capítulo se presenta una vía alternativa para la medida del grado de cubrimiento por aniones (θ), que puede ser considerado un método potenciodinámico al igual que el de la diferencia de cargas, explicado en el capítulo II y aplicado en el IV para los estudios de adsorción de diversos aniones sobre platino. Aquí se investiga la posibilidad de obtener θ a partir de las corrientes de pico con y sin aniones adsorbidos, haciendo un análisis teórico en base a la cinética de reacciones pseudocapacitivas, la cual es ya bastante conocida^{117,134}.

2. Análisis Teórico

Considérese una reacción de electrosorción del tipo



donde se ha utilizado el caso del OH como ejemplo pero puede ser cualquier otra que se ajusta a las mismas ecuaciones cinéticas. Para una reacción como la (1) se aplican las siguientes expresiones para las velocidades de las reacciones directa e inversa, respectivamente (sin considerar adsorción de otras especies)^{117,135}:

$$v_1 = k_1(1 - \theta_o)e^{\frac{\beta FE}{RT} - \alpha_o f_o \theta_o}$$

$$v_{-1} = k_{-1}(1 - \theta_o)e^{-\frac{(1-\beta)FE}{RT} + (1-\alpha_o)f_o \theta_o}$$

donde k_1 y k_{-1} son las constantes de velocidad respectivas, θ_0 es el grado de cubrimiento de MOH, β es el coeficiente de simetría, $E = E_i + vt$ el potencial (v es la velocidad de barrido), t el tiempo, T la temperatura y F, R , y e tienen el significado usual. Se ha supuesto que existe una dependencia lineal de la energía libre de adsorción con θ_0 , (condiciones de Temkin ⁶⁵) siendo f_0 el factor correspondiente y α_0 el coeficiente de simetría.

Bajo las condiciones señaladas, la densidad de corriente total resulta ser:

$$i = S \frac{d\theta_0}{dt} = S(v_1 - v_{-1}) \quad (2)$$

donde S es la carga de una monocapa de MOH. Diversos tratamientos para esta situación se hallan citados en la ref. ¹³⁶.

Si se supone ahora que la superficie del electrodo no está inicialmente libre sino cubierta en una cierta fracción θ por aniones (o cualquier otra especie) que cumplan la condición de no producir transferencia de carga ni ser removidos durante el barrido, pueden aplicarse las mismas expresiones escribiendo $(1 - \theta - \theta_0)$ como el área libre para la reacción (1) en la expresión de v_1 . Si además se admite que tales especies afectan al ΔG de adsorción de OH en una proporción $\alpha f \theta$ (donde α y f tienen significado similar a α_0 y f_0), la expresión de i se transforma en:

$$i = S \frac{d\theta_0}{dt} = S \left[k_1 (1 - \theta - \theta_0) e^{\frac{\beta FE}{RT} - \alpha_0 f_0 \theta_0 - \alpha f \theta} - k_{-1} \theta e^{-\frac{(1 - \beta) FE}{RT} + (1 - \alpha_0) f_0 \theta_0 + (1 - \alpha) f \theta} \right] \quad (3)$$

En este tratamiento se suponen, como se hace habitualmente ¹³⁴, dos casos límite:

i) cuasiequilibrio, donde las corrientes parciales en (3) son aproximadamente iguales y mucho mayores que la i total; y

ii) totalmente irreversible, donde el término de la reacción directa (correspondiente a v_1) es mucho mayor que el de la inversa, que resulta despreciable.

Obviamente ¹³⁷, en experiencias de este tipo el comportamiento real de un dado sistema irá de un extremo al otro al variar v ^{134,135}. A continuación

se tratan ambos casos separadamente.

2.1 Cuasiequilibrio

En este caso, las velocidades directa e inversa pueden igualarse:

$$\begin{aligned} k_1(1 - \theta - \theta_o) e^{\frac{\beta FE}{RT} - \alpha_o f_o \theta_o - \alpha f \theta} &= \\ = k_{-1} \theta e^{-\frac{(1-\beta)FE}{RT} + (1 - \alpha_o) f_o \theta_o + (1 - \alpha) f \theta} &, \end{aligned} \quad (4)$$

a partir de la cual puede obtenerse la relación entre θ_o y E:

$$\frac{\theta}{1 - \theta - \theta_o} = K_1 e^{\frac{\beta FE}{RT} - f_o \theta_o - f \theta}, \quad (5)$$

donde $K_1 = k_1/k_{-1}$.

Derivando θ_o con respecto a E a partir de la ecuación (5), suponiendo que K_1 , f_o , f y θ son independientes de E, se obtiene la densidad de corriente en función de θ_o :

$$i = \frac{FSv}{RT} \cdot \left[\frac{\theta_o(1 - \theta - \theta_o)}{1 - \theta + f_o \theta_o(1 - \theta - \theta_o)} \right]. \quad (6)$$

A partir de la condición de máximo de la corriente ($0 = di/dE$), con las ecuaciones (6) y (5) se puede hallar el valor del cubrimiento en dicho máximo, θ_p , como

$$\theta_p = \frac{1 - \theta}{2}, \quad (7)$$

con el cual se obtienen el potencial de pico:

$$E_p = -\frac{RT}{F} \left(\ln K_1 + f \theta + \frac{f_o}{2} (1 - \theta) \right), \quad (8)$$

y la corriente de pico:

$$i_p = \frac{FSv}{RT} \left[\frac{(1 - \theta)}{4 + f_o(1 - \theta)} \right]. \quad (9)$$

Cuando $i = \frac{i_p}{2}$, el cubrimiento de medio pico, $\theta_{p/2}$, puede hallarse a partir de (9) y (6):

$$\theta_{p/2} = \frac{(1 - \theta)}{2} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4}{8 + f_o(1 - \theta)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (10)$$

a partir del cual, con las ecuaciones (5) y (8), se encuentran el potencial de medio pico, $E_{p/2}$, y la diferencia de potencial de semipico, $\Delta E_{p/2}$:

$$\Delta E_{p/2} = E_p - E_{p/2} = \frac{RT}{F} \left\{ \frac{(1-\theta)}{2} f_o x - \ln \frac{(1-x)}{(2-x)} \right\}, \quad (11)$$

donde $x = \{1 - 4/[8 + f_o(1-\theta)]\}^{1/2}$.

Cuando $\theta=0$, $\Delta E_{p/2}^o$ depende solamente de f_o (el supraíndice o indica $\theta=0$). En este caso, por lo tanto, puede determinarse f_o midiendo E_p y $E_{p/2}$, y verificarse a través de la ecuación (9), que debería dar un valor razonable para S a través de la pendiente de i_p vs. v . Si se repite esto para diferentes valores de θ puede estudiarse la razonabilidad del modelo empleado.

De la ecuación (9) puede llegarse a

$$\theta = 1 - \left[\frac{i_p^o}{i_p} (1 + f_o/4) - f_o/4 \right]^{-1} \quad (12)$$

de donde, una vez conocido f_o , puede hallarse θ a partir del cociente de las corrientes de pico en ausencia (i_p^o) y en presencia (i_p) de aniones.

2.2 Irreversible

El caso totalmente irreversible ha sido tratado previamente en ausencia de aniones y bajo condiciones de Langmuir^{134,136}. Bajo estas condiciones un gráfico de E_p en función del $\ln v$ debe dar una línea recta de pendiente $RT/\beta F$ ¹³⁵. En tal caso, una solución exacta puede ser obtenida sólo bajo condiciones de Langmuir¹³⁴ mientras que en el caso de Temkin solamente puede llegarse a expresiones aproximadas¹³⁵.

La densidad de corriente puede escribirse, con las mismas suposiciones que en el caso anterior, como

$$i = S \frac{d\theta_o}{dt} = S k_1 (1 - \theta - \theta_o) e^{\frac{\beta F E}{RT} - \alpha_o f_o \theta_o - \alpha f \theta}, \quad (13)$$

de donde, en principio, puede obtenerse una relación entre θ_o y E por integración:

$$\int_0^{\theta_o} \frac{e^{\alpha_o f_o \theta_o - \alpha f \theta}}{1 - \theta - \theta_o} d\theta_o = \int_{-\infty}^E \frac{k_1}{v} e^{\frac{\beta F E}{RT}} dE \quad (14)$$

2.2.1 Condiciones de Langmuir

Si $f = f_0 = 0$ la (14) puede integrarse fácilmente, llegando a

$$\ln\left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_0}\right) = \frac{k_1 RT}{\beta F v} e^{\frac{\beta F E}{RT}} \quad (15)$$

Para hallar θ_p primeramente se aplica la condición de máximo a la (13), lo que lleva a

$$\left.\frac{d\theta_0}{dt}\right|_{\theta_0=\theta_p} = \frac{\beta F}{RT} (1 - \theta - \theta_p) \quad , \quad (16)$$

y de la (15) resulta

$$\frac{d\theta_0}{dt} = (1 - \theta - \theta_0) \frac{k_1}{v} e^{\frac{\beta F E}{RT}} \quad (17)$$

Combinando (15), (16) y (17), se llega a

$$\theta_p^L = (1 - 1/e) (1 - \theta) \quad , \quad (18)$$

donde el supraíndice L se refiere a condiciones de Langmuir; para $\theta = 0$,

$$\theta_p^{L,0} = 1 - 1/e = 0,633 \quad , \quad (19)$$

y la (18) queda

$$\theta_p^L = \theta_p^{L,0} (1 - \theta) = 0,633 (1 - \theta) \quad , \quad (20)$$

Con esto, se puede obtener i_p^L :

$$i_p^L = \frac{\beta F v}{RT} (1 - \theta - \theta_p^L) = \frac{\beta F v (1 - \theta)}{e RT} \quad (21)$$

Se puede obtener E_p reemplazando (18) en (15), dando

$$E_p^L = \frac{RT}{\beta F} \ln (\beta F v / k_1 RT) \quad (22)$$

(obsérvese que no depende de θ); conocido E_p^L , se puede llegar a una expresión para $E_{p/2}^L$ igualando $i_{p/2}$ de la (21) con la (13), y da

$$E_{p/2}^L = \frac{RT}{\beta F} \ln \left[\frac{\beta F v}{2 e RT k_1} \cdot \left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta_{p/2}^L - \theta} \right) \right] \quad ; \quad (23)$$

usando además la (15) podría encontrarse $\theta_{p/2}^L$, pero se llega a

$$\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_{p/2}^L} = 2e \ln \left[\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_{p/2}^L} \right] \quad (24)$$

que es una ecuación trascendente; sin embargo, por inspección de la (24) se ve que

$$\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_{p/2}^L} = \frac{1}{1 - \theta_{p/2}^{L,0}} = \text{constante}; \quad (25)$$

y en consecuencia

$$\theta_{p/2}^L = (1 - \theta) \theta_{p/2}^{L,0} \quad (26)$$

Resolviendo la (24) por aproximaciones sucesivas para $\theta = 0$ resulta

que $\theta_{p/2}^{L,0} = 0,20701$.

Introduciendo la (26) en (23), se tiene que

$$E_{p/2}^L = \frac{RT}{\beta F} \ln \left[\frac{\beta F v}{2eRTk_1 (1 - \theta_{p/2}^{L,0})} \right], \quad (27)$$

y

$$\Delta E_{p/2}^L = \frac{RT}{\beta F} \ln [2e (1 - \theta_{p/2}^{L,0})] \quad (28)$$

Nótese que $\Delta E_{p/2}^L$ depende solamente de β ; si ésta vale 0,5 entonces $\Delta E_{p/2}^L = 0,0751$ V.

2.2.2 Condiciones de Temkin

Para este caso más general, puede hallarse la relación entre E_p y θ_p a partir del máximo de la (13) (ahora con $f \neq 0 \neq f_o$), dando

$$E_p^T = \frac{RT}{\beta F} \left\{ \ln \left[\frac{\beta F v}{RTk_1 [1 + \alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_p^T)]} \right] + \alpha_o f_o \theta_p^T + \alpha f \theta \right\} \quad (29)$$

donde el supraíndice T indica condiciones de Temkin. Introduciendo (29) en (13) se llega a

$$i_p^T = \frac{\beta F v (1 - \theta - \theta_p^T)}{RT [1 + \alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_p^T)]} \quad (30)$$

Con las ecuaciones (13) y (30) puede obtenerse $E_{p/2}^T$ en función de θ_p^T y $\theta_{p/2}^T$:

$$E_{p/2}^T = \frac{RT}{\beta F} \left\{ \ln \left[\frac{\beta F v (1 - \theta - \theta_p^T)}{2k_1 RT (1 - \theta - \theta_{p/2}^T) [1 + \alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_{p/2}^T)]} \right] + \alpha_o f_o \theta_{p/2}^T + \alpha f \theta \right\}, \quad (31)$$

y con (31) y (29), $\Delta E_{p/2}^T$:

$$\Delta E_{p/2}^T = \frac{RT}{\beta F} \left\{ \ln \left[\frac{2(1 - \theta - \theta_{p/2}^T)}{1 - \theta - \theta_p^T} \right] + \alpha_o f_o (\theta_p^T - \theta_{p/2}^T) \right\}. \quad (32)$$

Para calcular θ_p^T y $\theta_{p/2}^T$ habría que **integrar** la ecuación (14) para obtener la relación general entre E y θ ; esto es realizable, pero conduce a

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_o} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\alpha_o f_o)^n [(1 - \theta)^n - (1 - \theta - \theta_o)^n]}{n \cdot n!} \right\} = \\ = \frac{k_1 RT}{\beta F v} \exp \left[\frac{\beta F E}{RT} - \alpha_o f_o (1 - \theta) - \alpha f \theta \right]. \quad (33) \end{aligned}$$

Con esta expresión todavía puede hallarse, formalmente, θ_p^T , introduciendo la (29), con lo cual resulta que:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{1 - \theta}{1 - \theta - \theta_p^T} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(\alpha_o f_o)^n [(1 - \theta)^n - (1 - \theta - \theta_p^T)^n]}{n \cdot n!} \right\} = \\ = \frac{e^{-\alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_p^T)}}{1 + \alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_p^T)}. \quad (34) \end{aligned}$$

Aunque la (34) es una ecuación trascendente, de la que no se puede despejar θ_p^T , un hecho interesante que surge de ella es que θ_p^T es independiente de f . Un resultado similar puede obtenerse para $\theta_{p/2}^T$ combinando

(31) con (33); en realidad, ésto puede hacerse extensivo a cualquier función $g(\theta)$ que represente el efecto de θ sobre el ΔG correspondiente a la reacción (1), con tal que $g(\theta)$ sea independiente de θ_o y de E . De este resultado surge que i_p y $\Delta E_{p/2}$ son independientes de f (o más generalmente, de $g(\theta)$).

Para poder avanzar más se hace necesario obtener expresiones operativas (aunque sean aproximadas) de θ_p^T y $\theta_{p/2}^T$. Para ello puede recurrirse a resolver numéricamente la ecuación (34) y su similar para $\theta_{p/2}^T$ o, alternativamente, integrar numéricamente la (13). Se prefirió utilizar este último camino ya que además permite visualizar el comportamiento de un sistema que responda a la (13) en presencia de aniones. Para ausencia de éstos ya existen tratamientos en la literatura¹³⁴ y no será repetido aquí.

Para realizar el cálculo puede recurrirse alternativamente a dos métodos: el de Runge-Kutta¹³⁸ o el de diferencial finitas¹³⁸, que es el aplicado en este trabajo; dicho método se basa en la aproximación de la ecuación diferencial (13) a un cociente incremental:

$$\frac{d\theta_o}{dt} \approx \frac{\Delta\theta_o}{\Delta t} \approx k_1 [1 - \theta - \theta_o(t)] e^{\frac{\beta FE(t)}{RT}} - \alpha_o f_o \theta_o(t) - \alpha f \theta \quad (35)$$

Es obvio, a partir de la definición de derivada, que para valores suficientemente pequeños de Δt , el cociente de diferencias se acerca a la derivada.

El algoritmo de cálculo es como sigue:

i) Condiciones iniciales:

$$t = 0 ; \theta_o(0) = 0 ; \left. \frac{\Delta\theta_o}{\Delta t} \right|_{t=0} = 0 ; E(0) = E_i$$

ii) Iteración: para cada t ,

$$E(t + \Delta t) = E(t) + v\Delta t$$

$$\frac{\Delta\theta_o}{\Delta t}(t + \Delta t) = k_1 [1 - \theta - \theta_o(t)] e^{\frac{\beta FE(t+\Delta t)}{RT}} - \alpha_o f_o \theta_o(t) - \alpha f \theta$$

$$\theta_o(t + \Delta t) = \theta_o(t) + \frac{\Delta\theta_o}{\Delta t}(t + \Delta t) \cdot \Delta t$$

Se almacenan θ_o ; $\Delta\theta_o/\Delta t$;

hasta que $\theta_o \approx 1$ (usualmente $\theta_o \geq .999$).

iii) Se buscan $\left. \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \right|_{\text{máx}}$ (pico de corriente) y de ahí θ_p y E_p ; y con

$$\frac{1}{2} \left. \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \right|_{\text{máx}} \text{ se buscan } \theta_{p/2} \text{ y } E_{p/2}.$$

Se hizo el cálculo para estudiar la dependencia de θ_p^T y $\theta_{p/2}^T$ con f_o y θ ; en las figuras 1-4 aparecen las curvas de pseudocapacidad (i/v) para distintos valores de f_o y θ (suponiendo $\alpha_o = \beta = 0,5$); se ha tomado $f=0$ ya que, como se ha visto, no influye en θ_p^T ni en $\theta_{p/2}^T$. Si se representa $1/\theta_p^T$ en función de f_o (figura 5) se encuentra que existe una zona aproximadamente lineal para $-4 \leq f_o \leq 8$, cuya pendiente es independiente de θ ; puesto que

$$\theta_p^T(f_o = 0) = \theta_p^L,$$

puede decirse que, en el rango especificado,

$$\frac{1}{\theta_p^T} = \frac{1}{\theta_p^L} + \left[\frac{\partial(1/\theta_p^T)}{\partial(\alpha_o f_o)} \right]_{f_o=0} \cdot \alpha_o f_o. \quad (36)$$

De los datos obtenidos de la simulación,

$$\left[\frac{\partial(1/\theta_p^{T,o})}{\partial(\alpha_o f_o)} \right]_{f_o=0} \approx 0,1026,$$

de donde

$$\frac{1}{\theta_p^{T,o}} \approx \frac{1}{\theta_p^{L,o}} + 0,1026 \alpha_o f_o, \quad (37)$$

o bien

$$\theta_p^{T,o} \approx \frac{0,633}{1 + \frac{\alpha_o f_o}{15,4}}. \quad (38)$$

En cuanto a la dependencia con θ , éste último resultado sugiere un comportamiento del tipo de la ecuación (20), lo que se comprueba si se representa $(1-\theta)/\theta_p^T$ vs. f_o para distintos valores de θ (figura 5), ya que todas las curvas coinciden, lo cual significa que

$$\theta_p^T = \theta_p^{T,o} (1 - \theta), \quad (39)$$

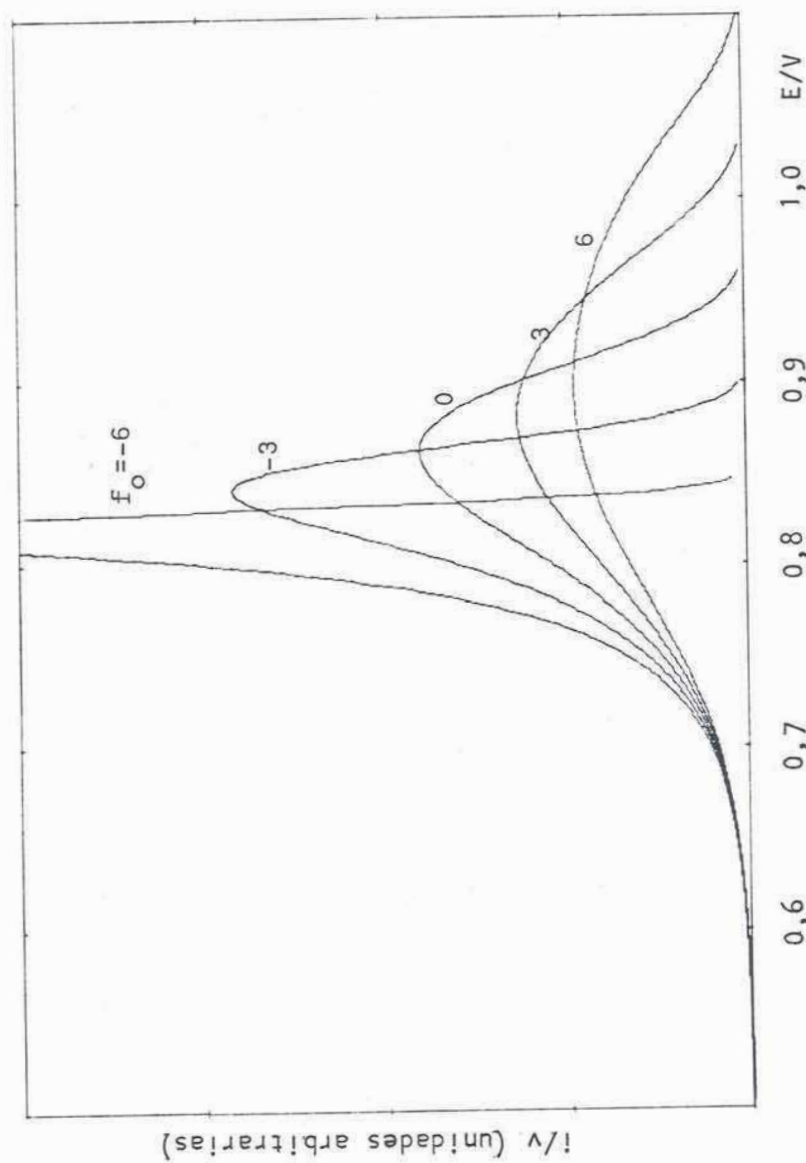


Figura 1. Curvas i/v vs E para $k = 1.10^{-6}$; $\theta = 0$ y $v = 1 \text{ V.s}^{-1}$.

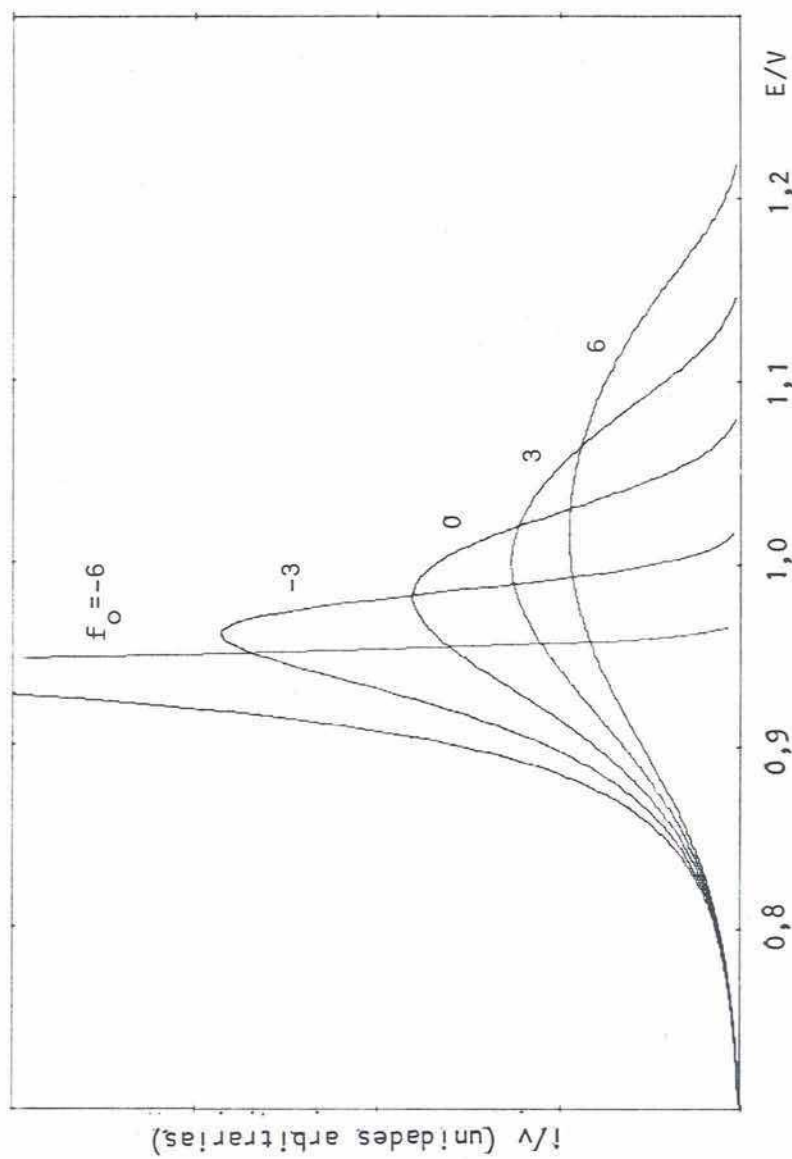


Figura 2. Curvas de i/v para $v=10 \text{ V.s}^{-1}$, los otros parámetros como en la figura 1.

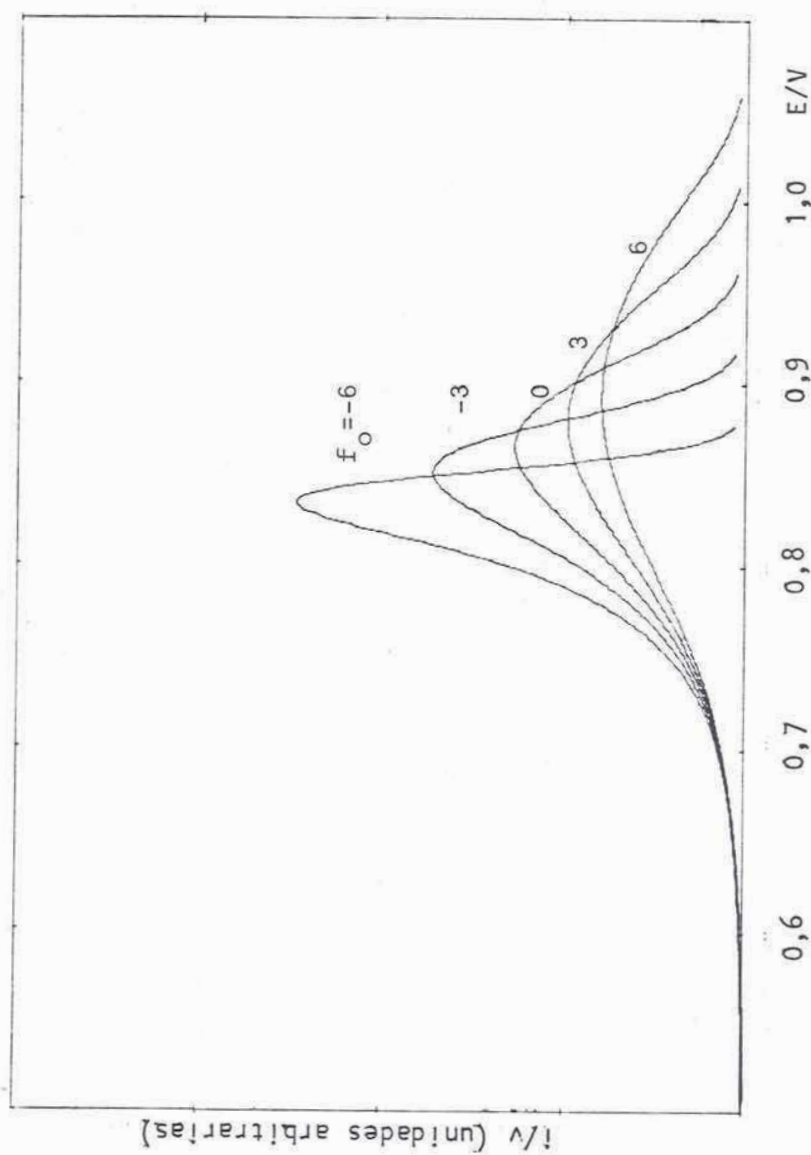


Figura 3. Curvas i/v para $\theta = 0,3$; $v = 1 \text{ V.s}^{-1}$; $k = 1,10^{-6}$.

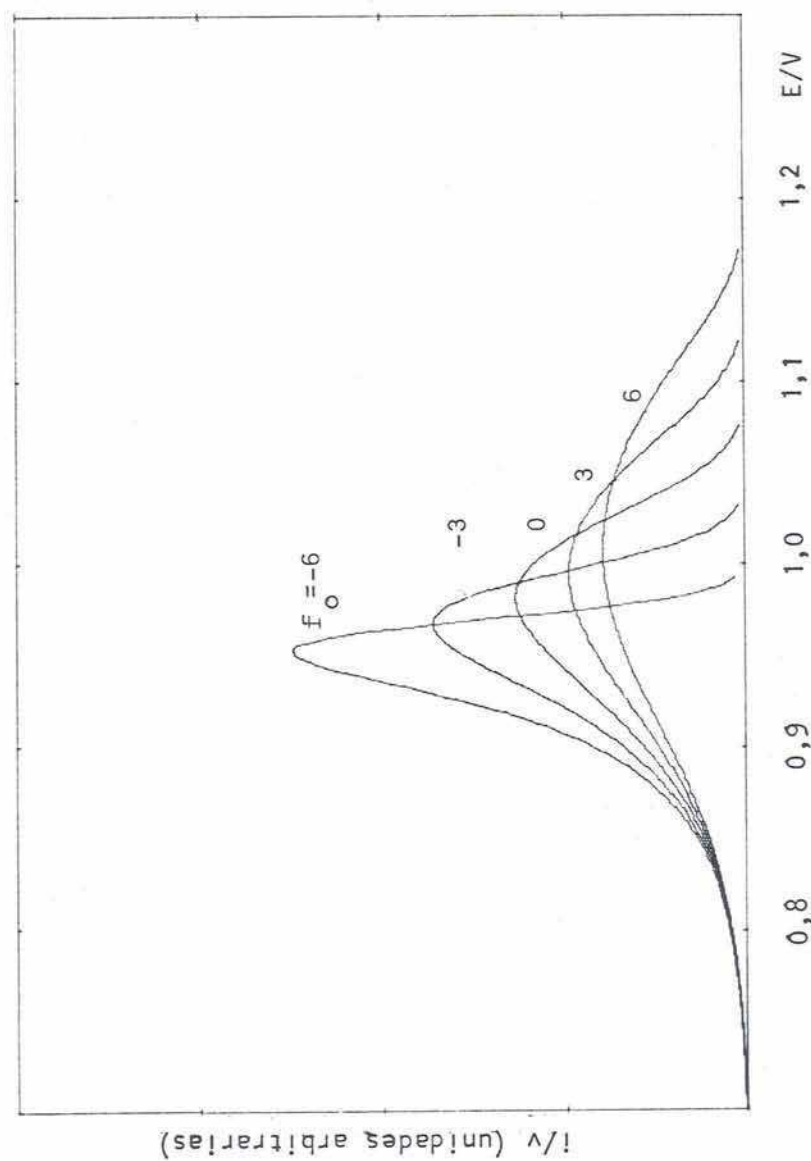


Figura 4. Idem figura 3 pero con $v = 10 \text{ V.s}^{-1}$.

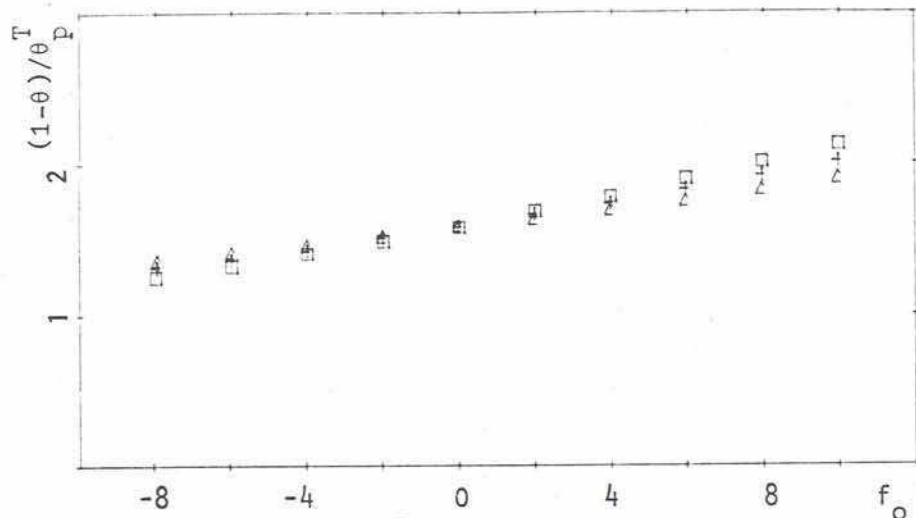


Figura 5. $(1 - \theta)/\theta_p^T$ vs f_o para: (\square) $\theta = 0$; ($+$) $0,2$ y (Δ) $0,4$.

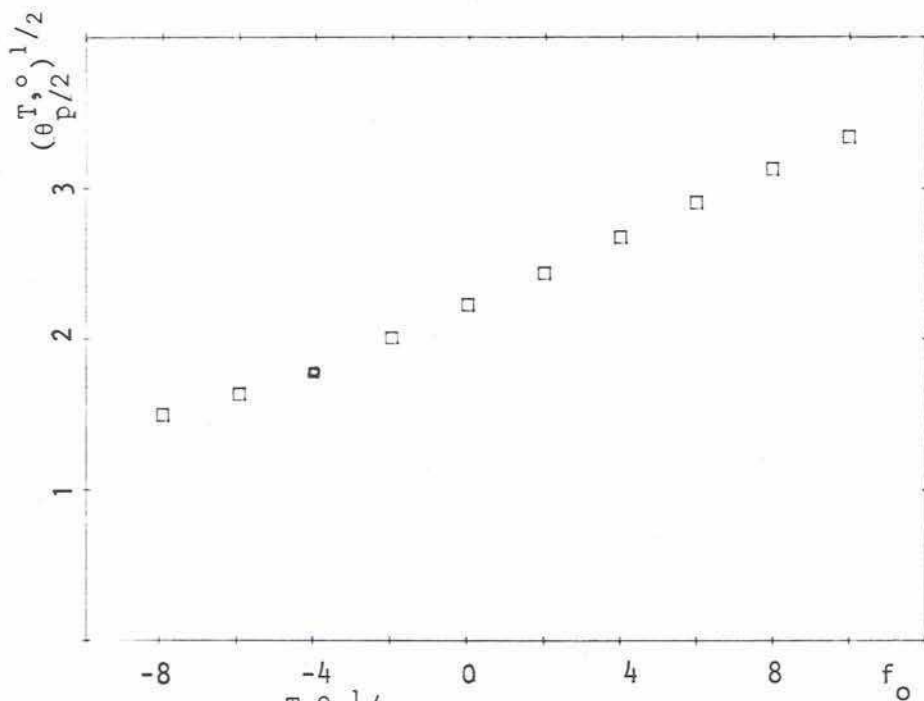


Figura 6. $(\theta_p^T/2)^{1/2}$ en función de f_o . $v = 1 \text{ V.s}^{-1}$.

independientemente de f_o .

En cuanto al cubrimiento de medio pico, se encuentra que $(\theta_{p/2}^{T,o})^{-1/2}$ es aproximadamente proporcional a f_o (siempre dentro del rango $-4 \leq f_o \leq 8$). (figura 6) y se obtiene

$$\left(\theta_{p/2}^{T,o}\right)^{-1/2} \approx \left(\theta_{p/2}^{L,o}\right)^{-1/2} + 0,210 \cdot \alpha_o f_o ;$$

reagrupando

$$\theta_{p/2}^{T,o} \approx \frac{0,207}{(1 + 0,0955 \alpha_o f_o)^2} \quad . \quad (40)$$

En la tabla V.1 se detallan los valores obtenidos por simulación, para distintos f_o , de $\theta_{p/2}^{T,o}$, $\theta_p^{T,o}$, y $\Delta E_{p/2}^{T,o}$; y en la tabla V.2 se comparan los dos primeros con los valores obtenidos de las expresiones (38) y (40).

A partir de la (30), se llega a

$$\frac{i_p^T}{i_p^{T,o}} = \frac{(1 - \theta - \theta_p^T) [1 + \alpha_o f_o (1 - \theta_p^{T,o})]}{(1 - \theta_p^{T,o}) [1 + \alpha_o f_o (1 - \theta - \theta_p^T)]} \quad , \quad (41)$$

y con la (39) resulta

$$\theta = \frac{(1 + b) (1 - a)}{1 + b (1 - a)} \quad , \quad (42)$$

donde

$$a = \frac{i_p^T}{i_p^{T,o}} \quad , \quad (43)$$

y

$$b = (1 - \theta_p^{T,o}) \alpha_o f_o \quad , \quad (44)$$

de manera que θ puede obtenerse midiendo a si se conoce el producto $\alpha_o f_o$; y éste puede obtenerse a partir de $\Delta E_{p/2}^{T,o}$ por simulación o aproximando con las ecuaciones (32), (38) y (40) hasta encontrar el valor de $\alpha_o f_o$ que reproduzca el resultado experimental.

TABLA V.1

PARAMETROS CALCULADOS POR SIMULACION (a $\theta = 0$)

f_o	$\theta_p^{T, \circ}$	$\theta_{p/2}^{T, \circ}$	$\Delta E_{p/2}^{T, \circ}/V$
-8	0,796	0,446	0,014
-6	0,757	0,373	0,025
-4	0,713	0,304	0,039
-2	0,675	0,249	0,056
0	0,633	0,205	0,075
2	0,595	0,168	0,094
4	0,561	0,140	0,113
6	0,525	0,118	0,130
8	0,497	0,103	0,146
10	0,471	0,090	0,161

TABLA V.2

VERIFICACION DE (38) Y (40)

f_o	θ_p (sim.)	θ_p (cal.)	$\theta_{p/2}$ (sim.)	$\theta_{p/2}$ (cal.)
-8	0,796	0,855	0,446	0,542
-6	0,757	0,786	0,373	0,407
-4	0,713	0,727	0,304	0,316
-2	0,675	0,677	0,249	0,253
0	0,633	0,633	0,205	0,207
2	0,595	0,594	0,168	0,172
4	0,561	0,560	0,140	0,146
6	0,525	0,530	0,118	0,125
8	0,497	0,502	0,103	0,108
10	0,471	0,478	0,090	0,095

3. Síntesis del Método

Para aplicar este método a casos particulares debe primeramente situarse el comportamiento del sistema en alguno de los dos casos límite expuestos; para ello se estudia la variación de E_p^o con $\ln v$: si se mantiene constante se trata del caso de cuasiequilibrio (ecuación (8)), mientras que si hay una relación lineal (ecuaciones (29) y (38)) cuya pendiente da un valor físicamente razonable de β se aplica el caso irreversible¹³⁷. Nótese que éste último es el de uso más probable, ya que la necesidad de que θ se mantenga constante durante el barrido obliga a utilizar velocidades relativamente altas.

3.1 Caso de Cuasiequilibrio

Los pasos a seguir son:

- i) A partir del $\Delta E_{p/2}^o$ se obtiene f_o , resolviendo por algún método numérico la ecuación (11).
- ii) Conocido f_o , los valores de θ pueden determinarse directamente a partir de las corrientes de pico usando la (12).
- iii) Como verificación, la pendiente de i_p^o vs. v (ecuación (9)) debe conducir a un valor razonable de S .

3.2 Caso Irreversible

- i) Midiendo $\Delta E_{p/2}^o$ se obtiene $\alpha_o f_o$ resolviendo numéricamente las ecuaciones (32), (38) y (40).
- ii) Teniendo $\alpha_o f_o$ y θ_p^o de la (38) se obtiene b de la (44) y entonces se puede calcular θ a partir de las i_p con la (42).
- iii) Al igual que en el caso anterior, la pendiente del gráfico de i_p^o en función de v debe dar como resultado, con la ecuación (30), un valor aceptable de S .

4. Verificación de la Aplicabilidad del Método

Una vez desarrollada la teoría del método, éste fué aplicado, como prueba, al primer pico de la zona de electroreducción de oxígeno en oro y platino; aunque estos picos probablemente correspondan a procesos complejos^{135,136} (es decir, que sean resultantes de más de un proceso), si su comportamiento puede ser representado, bien que de una manera formal, por alguno de los dos casos tratados (básicamente, por la ecuación (3) o por la (13)), los valores de θ calculados deben ser esencialmente correctos.

4.1 Experimental

El método se aplicó a la adsorción de bisulfato sobre oro y de perclorato sobre oro y platino. Las condiciones experimentales para el trabajo en platino fueron como se detalla en la sección III.3.1 y para oro según la III.3.2.

4.2 Resultados

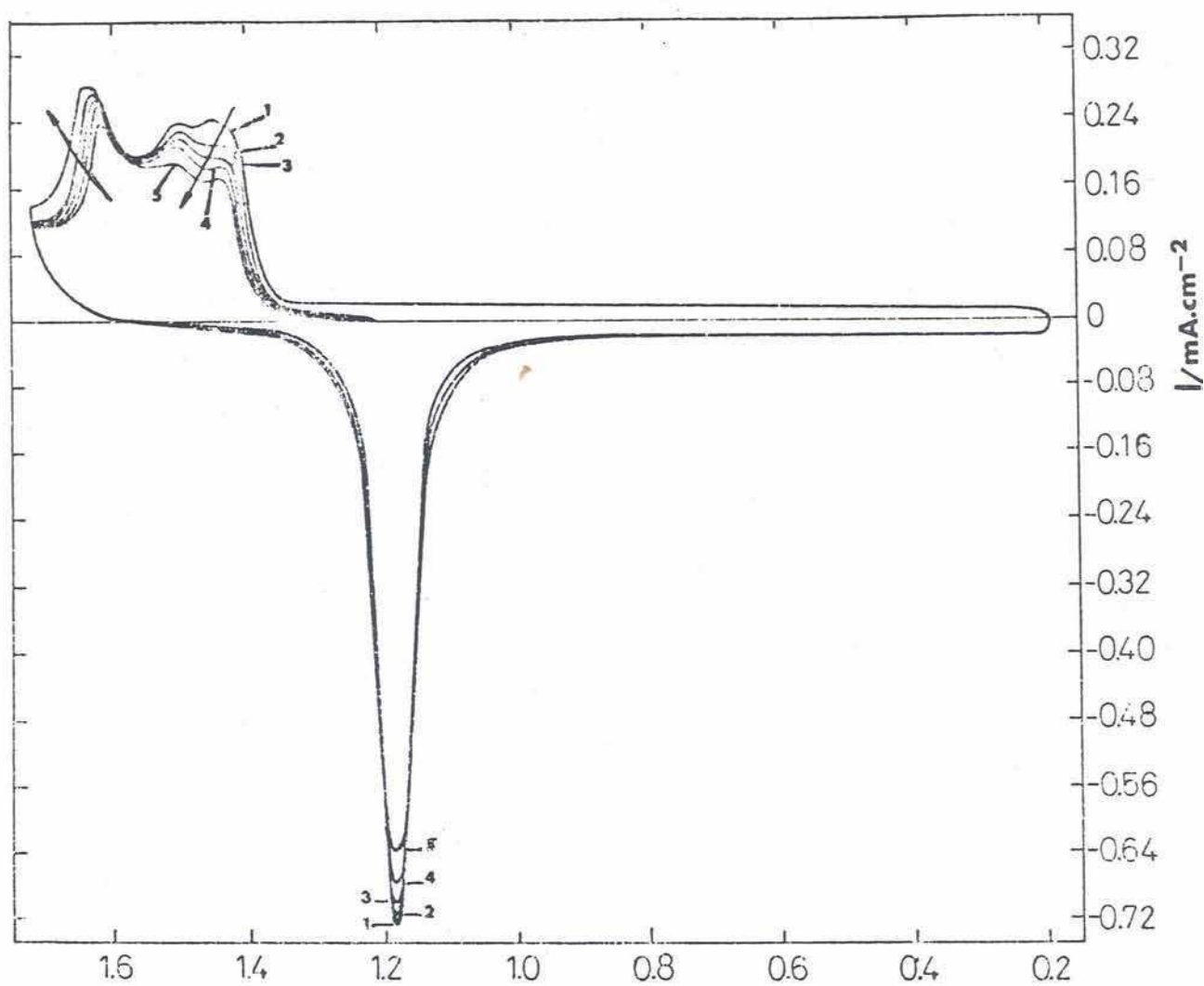
4.2.1 Caso de Bisulfato sobre Oro

En la figura 7 se muestra una familia de voltamperogramas para este sistema ($v = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) para distintos tiempos de espera t_{ad} a un dado E_{ad} . Las características generales de estas curvas han sido descritas previamente³⁹ y los resultados presentes en general son coincidentes con los ya reportados. Cuando se representa el potencial de pico vs $\ln v$ (figura 8) se observa que en la zona de velocidades de trabajo la pendiente varía lentamente, siendo de $\sim 0,07 \text{ V}$ en el entorno de $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Para velocidades de ese orden o más bajas podría aplicarse el esquema de cuasiequilibrio, y en este caso con la diferencia de potencial de semipico (figura 9) y la (11) resulta $f_0 = -0,6$ (valor cuyo signo indicaría la existencia de fuerzas atractivas entre los productos de la electrosorción de oxígeno); los θ calculados de esta manera a baja v se representan en la figura 10, junto con los evaluados a partir de la ecuación II.11[†] observándose que la coincidencia es bastante buena (debe hacerse notar que los θ más altos, debido a la mala definición del primer pico en tales casos, deben tomarse con precaución).

Para velocidades más altas debería utilizarse el caso irreversible, y si se lo aplica a $v = 0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ se encuentran los resultados de la figura 11, notándose que la coincidencia desmejora, pero igualmente se reproducen las características generales de las curvas.

En base al comportamiento de la corriente de pico en función de v (figura 12) puede evaluarse la carga de la monocapa (S) en ausencia y presencia de aniones. Si se aplica el caso de cuasiequilibrio se encuentra que S varía entre $380 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ para θ entre 0 y $\sim 0,22$, o sea un 10 %, lo que podría reflejar algún cambio en f_0 , pero esto no tendría

[†] Siguiendo a Florit et al.^{39,40} se han evaluado las cargas hasta el punto isopotencial de los diferentes voltamperogramas (figura 7).



E/V

Figura 7. Voltamperogramas para el sistema $\text{Au}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M. $v=0,04 \text{ V.s}^{-1}$.

Tiempos de espera (a $E = 1,22 \text{ V}$): (1), 0; (2), 1; (3), 2; (4), 3; (5) 5 min.

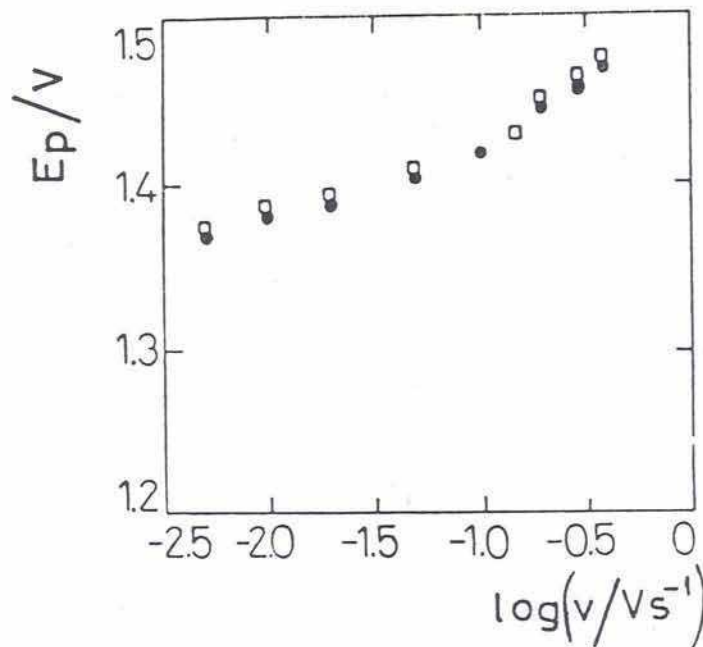


Figura 8. Potencial del primer pico de electro-sorción de oxígeno en función de v para el sistema Au/HSO_4^- .
 (●) Estacionario.
 (□) 4' de espera a 1,25 V.

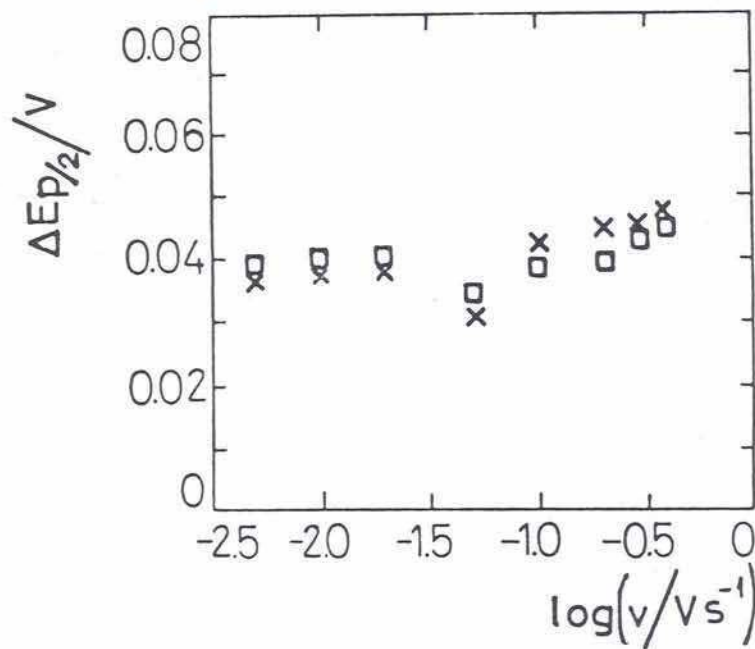


Figura 9. Diferencia de potencial de semipico para el mismo sistema.
 (X) Estacionario.
 (□) 4' de espera a 1,25 V.

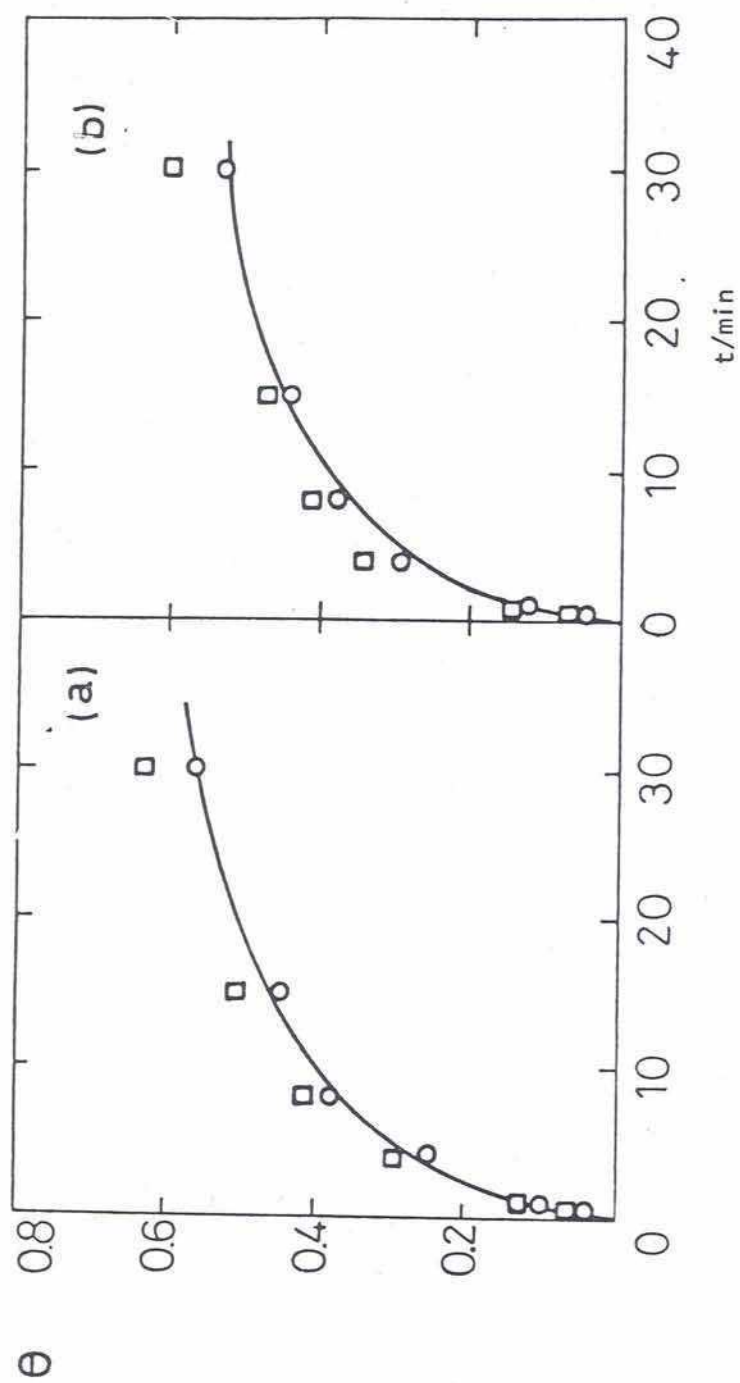


Figura 10. Comparación de cubrimientos calculados con la (12) (□) y de las cargas (○); (a) $E = 1,14 \text{ V}$, (b) $E = 1,19 \text{ V}$.

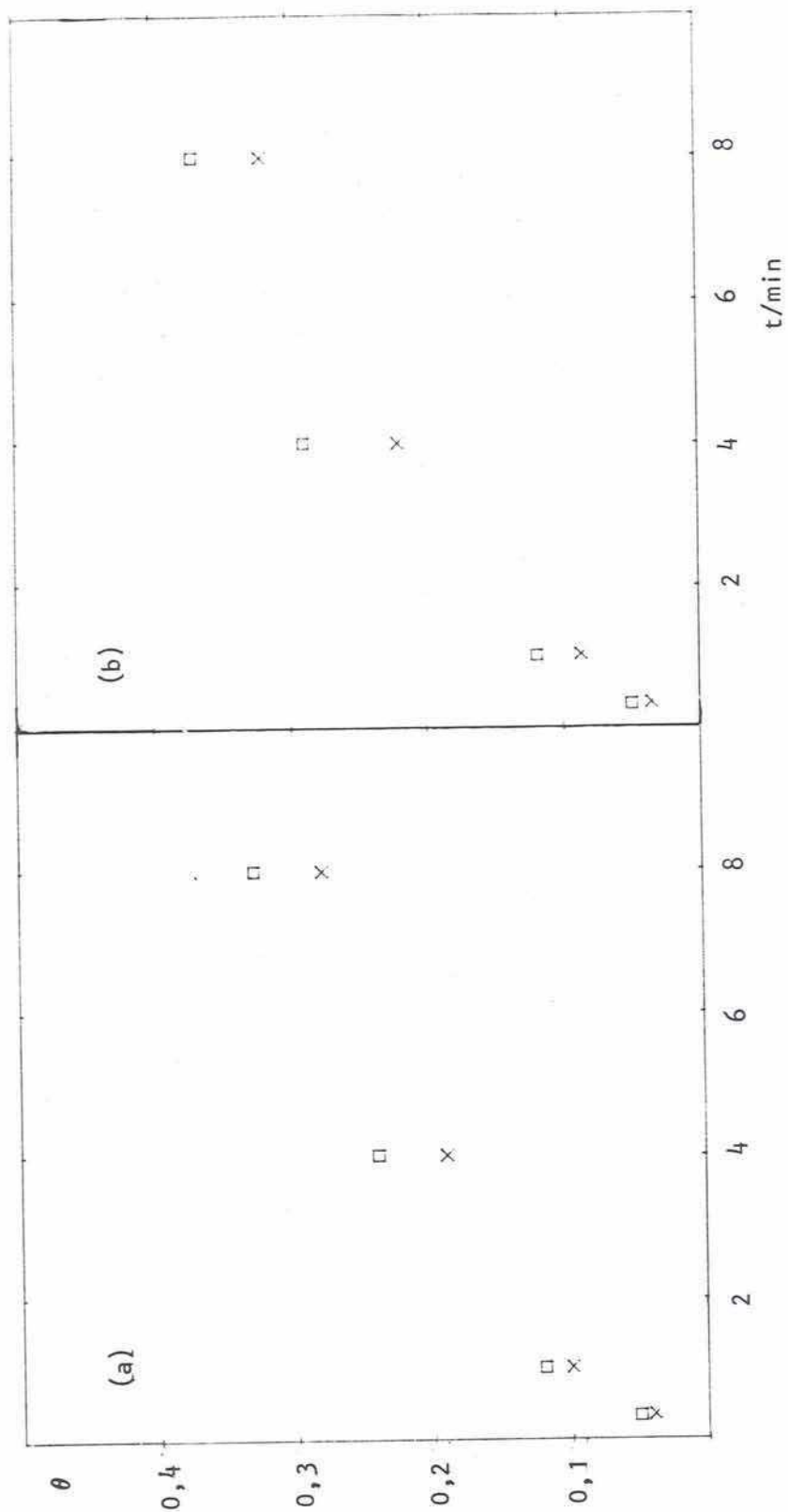


Figura 11. Comparación para el caso Au/HSO_4^- irreversible, $v = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$. (\times) calculados con la (42); (\square) con las cargas. (a) $E = 1,19 \text{ V}$; (b) $E = 1,25 \text{ V}$.

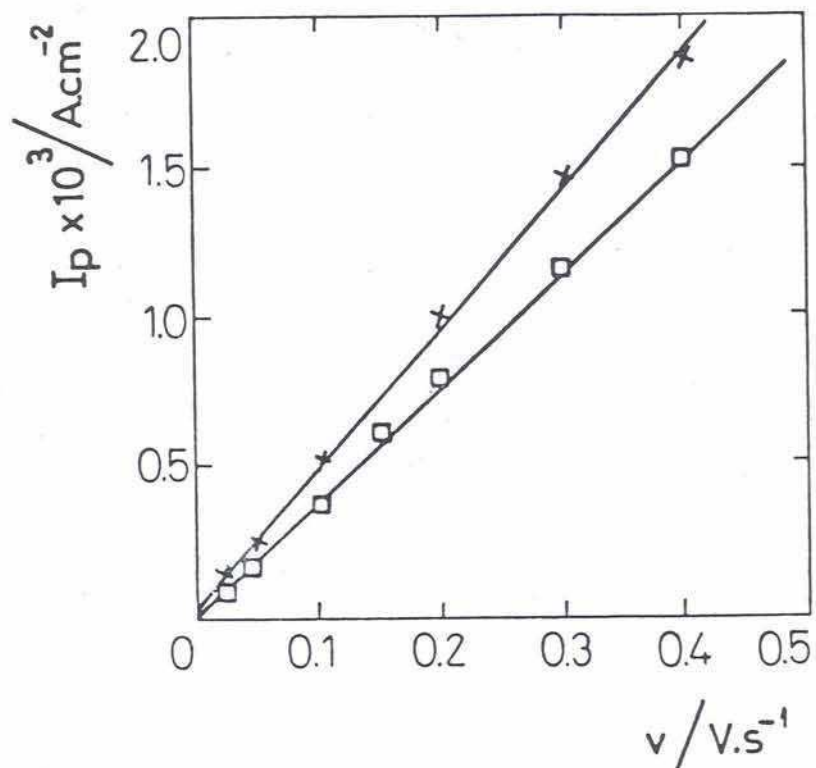


Figura 19. Corriente de pico para el sistema Au/HSO_4^- , en función de v .

(x) Estacionario.

(□) 4' de espera a 1,25 V.

influencia sería en los resultados obtenidos con la (12). Aplicando el caso irreversible se llega a $S \approx 290 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ en ausencia de aniones, y una variación similar al caso anterior en presencia de los mismos.

4.2.2 Perclorato sobre Oro

En la figura 13 aparecen los voltamperogramas para distintos tiempos de espera, y en la 14 se representa E_p vs $\log v$, hallándose una pendiente de 120 mV por década a $v > 0,03 \text{ V}.\text{s}^{-1}$, indicativa de un proceso irreversible, lo cual difiere en alguna medida con el caso anterior. Por alguna razón, la electrosorción de oxígeno es algo más reversible en presencia de HSO_4^- en el rango $0,03 \text{ V}.\text{s}^{-1} < v < 0,1 \text{ V}.\text{s}^{-1}$; nótese que se están comparando soluciones 1 N, donde tanto la concentración de H^+ como la de los respectivas aniones es diferente, por la diferente fuerza y naturaleza de los dos ácidos, ambas concentraciones son menores en el caso del H_2SO_4 , y ése podría ser el origen de la diferencia. Por otra parte, el $\Delta E_{p/2}^0$ muestra una dependencia con $\log v$ (figura 16); éste es un resultado que ciertamente complica el tratamiento, y que podría deberse a que con el aumento de v comienzan a hacerse notar otros procesos (es decir, que se trate de un mecanismo complejo cuyas diferentes etapas dependen en forma diferente con v) que llevarían al incremento de $\Delta E_{p/2}^0$ observado. Como de todas maneras se están utilizando las ecuaciones de manera formal, se usó en el cálculo un valor "operacional" de f_0 , obtenido a partir del $\Delta E_{p/2}^0$ correspondiente a la velocidad de barrido usada en las mediciones. La aceptabilidad de esta suposición estará determinada en definitiva por la razonabilidad de los valores de θ encontrados. En la figura 17 se comparan los así obtenidos con aquellos calculados a partir de las cargas; puede verse que, al contrario que en la figura 11, hay diferencias, aunque las características generales coinciden (véase sin embargo, el cálculo de los Γ más adelante).

Del gráfico de i_p^0 vs v (figura 15), junto con los f_0 operacionales y la (30), resulta un único valor de $S = 233 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (recuérdese que θ_p^T varía también con v al hacerlo f_0 , ecuaciones (34) y (38)). Se midieron también i_p y $\Delta E_{p/2}$ en función de la velocidad de barrido en presencia de aniones (figuras 15 y 16), sin que se observaran cambios significativos de f_0 operacional con θ .

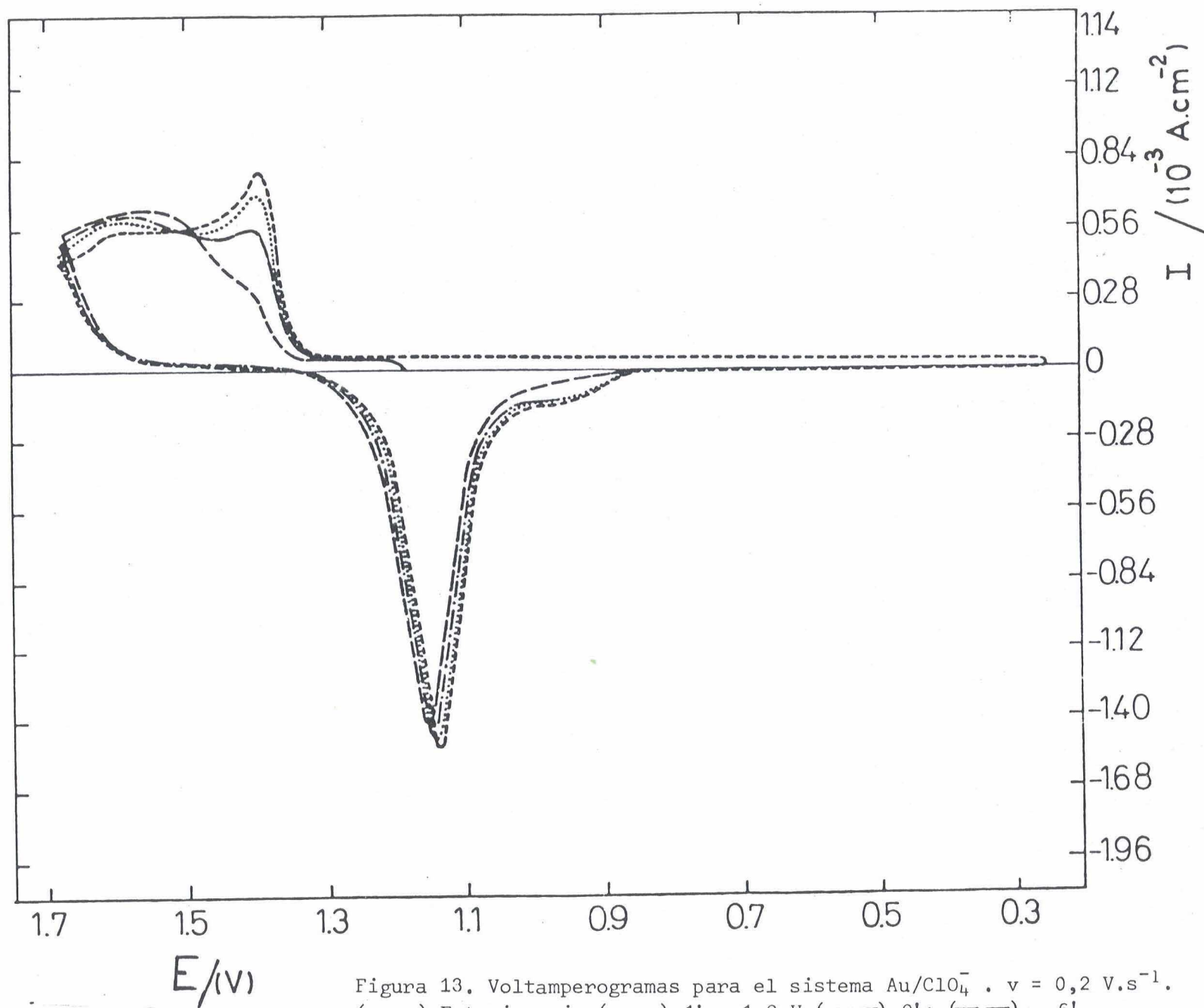


Figura 13. Voltamperogramas para el sistema Au/ClO₄⁻. $v = 0,2 \text{ V.s}^{-1}$.
 (----) Estacionario. (.....) 1' a 1,2 V. (—) 2'; (- -) 6'.

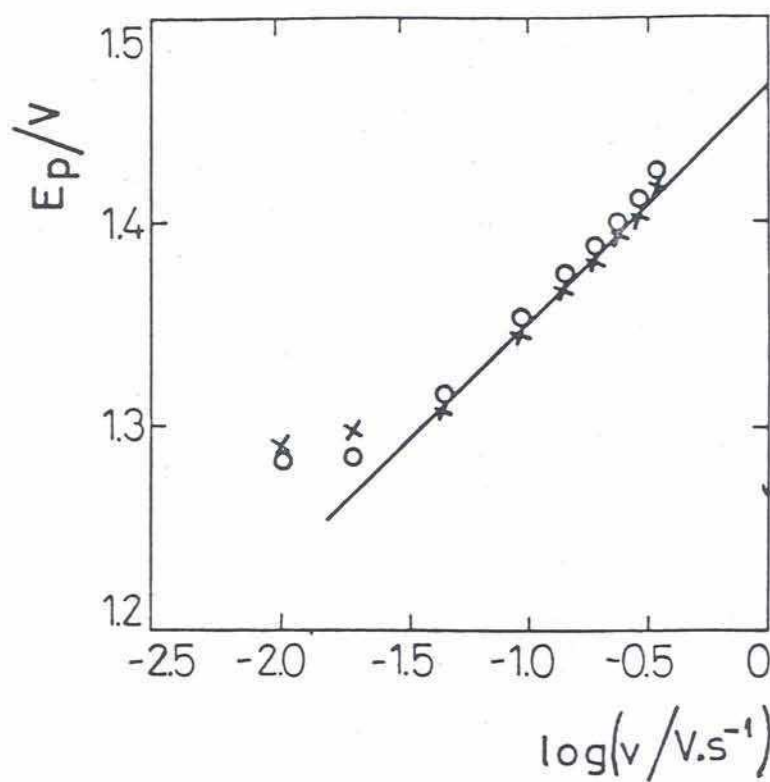


Figura 14. Potencial del primer pico vs v para Au/ClO_4^- .

(X) Estacionario.

(O) Luego de 6' de espera a 1,30 V.

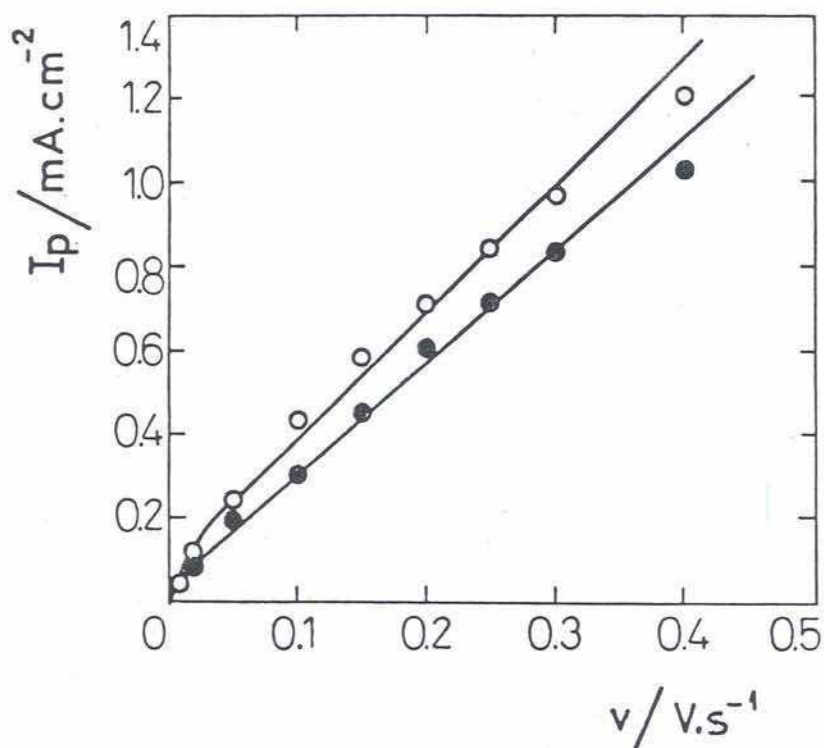


Figura 15. Corriente de pico en función de v para el mismo sistema.

(O) Estacionario.

(●) 6' de espera a 1,3 V.

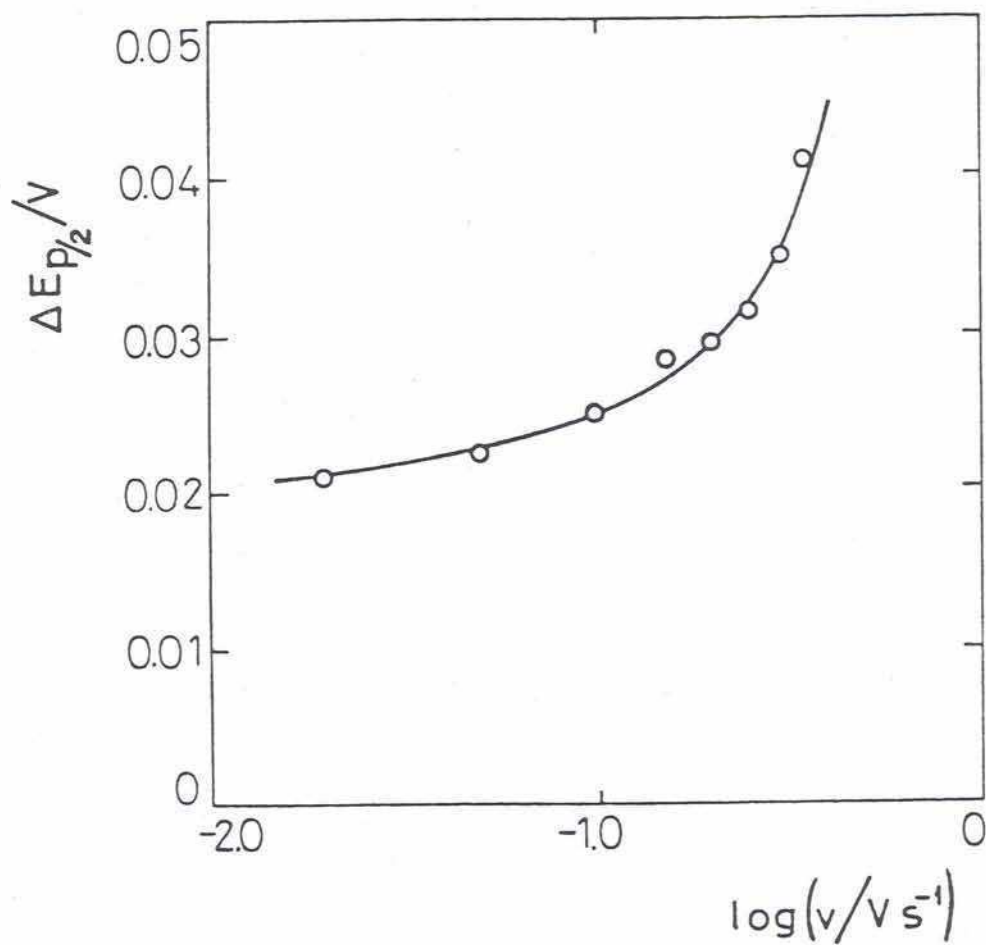


Figura 16. Potencial de semipico en funcion de v para el sistema Au/ClO_4^- .

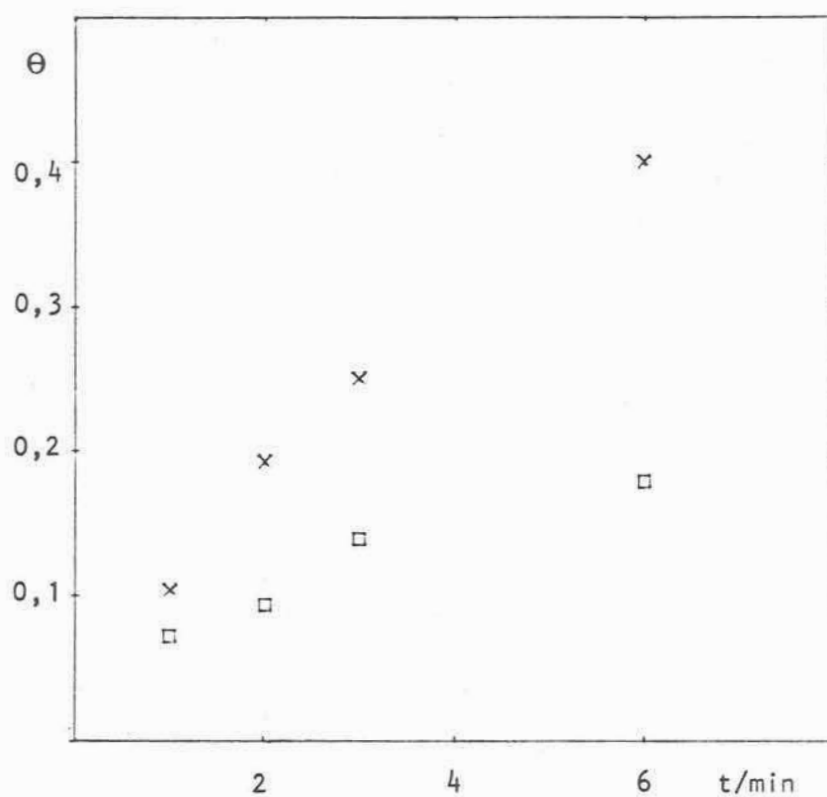


Figura 17. Grado de cubrimiento calculado según las cargas (□) y las corrientes de pico (x).
 Au/HClO₄ 1 M. E = 1,25 V. v = 0,2 V.s⁻¹.

4.2.3 Caso de Perclorato sobre Platino

Aunque en este caso, como ya se dijo, los resultados pueden no ser del todo seguros, de cualquier manera la comparación resulta de alguna utilidad. Se ha utilizado aquí el primer pico de la zona de electrosorción de oxígeno (O_{A1} , en la notación de Conway y col.¹³⁷) del voltamperograma, cuyas características, por otra parte, son ya conocidas^{43,117,137}.

El gráfico de E_p^o vs $\log v$ (figura 18) muestra que hasta $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ no hay variación y luego aparece una tendencia al incremento; el proceso puede tomarse, si se trabaja a velocidades de barrido moderadas, como de cuasiequilibrio, como se ha visto anteriormente⁴³. Al igual que el caso anterior, el $\Delta E_{p/2}^o$ (figura 19) muestra cambios con la velocidad por encima de $0,2 \text{ V.s}^{-1}$; a partir de este gráfico se halla $f_o = 0,49$, el cual indica un ligero apartamiento de las condiciones de Langmuir, en acuerdo con resultados previos⁴³.

La representación de i_p vs v (fig. 20) da una recta tanto en ausencia como en presencia de aniones adsorbidos ($\theta \approx 0,13$); usando el resultado de f_o mencionado, se halla en ambos casos $S = 110 \mu\text{C.cm}^{-2}$, y considerando el factor de rugosidad resulta ser $S \approx 50 \mu\text{C.cm}^{-2}$, que está en razonable acuerdo con el hallado por Conway⁴³ para el sistema $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ M}$. Por otra parte estos resultados indican que f_o no depende de θ .

Los valores de θ calculados en base a las cargas y a las i_p se comparan en la figura 21. Aunque las características generales de las curvas son coincidentes, el acuerdo no es bueno, hallándose que difieren en un factor de aproximadamente 2; la razón de esta diferencia, como se discute más adelante, estaría en la estructura superficial que correspondería según Conway⁴³ a este proceso, aunque debe hacerse notar que la definición del primer pico en este caso no es muy buena, lo cual podría influir en las diferencias halladas.

En cuanto a los picos que se desarrollan en la zona de electrosorción de hidrógeno, debido a que se hallan fuertemente solapados, y varían de distinta manera con la adsorción de aniones (ver fig. IV.5 y ref.³⁸) no resultan aplicables para este tratamiento.

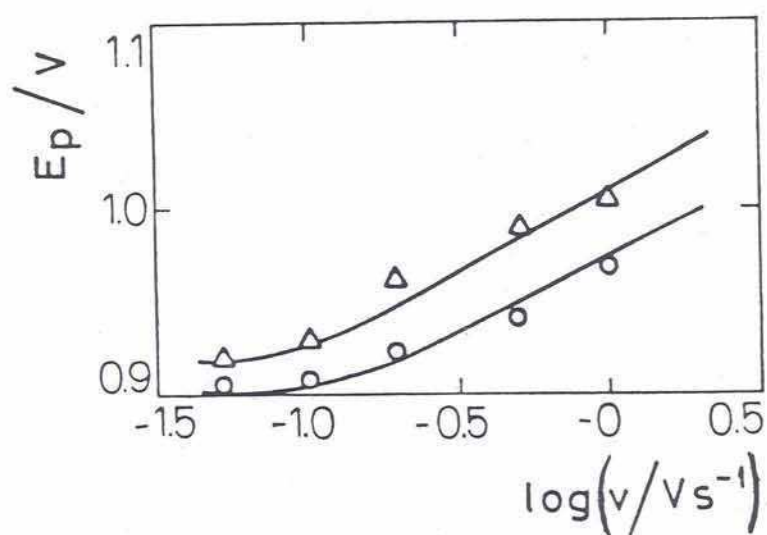


Figura 18. Dependencia del potencial del primer pico con v ; (○) Estacionario; (Δ) $\theta \approx 0,13$.

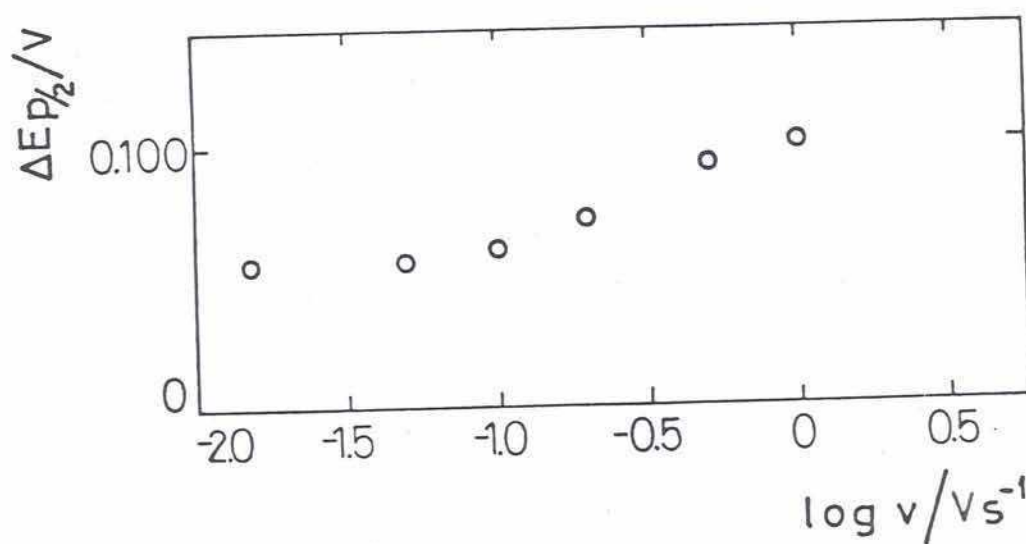


Figura 19. Diferencia de potencial de medio pico en función de v .

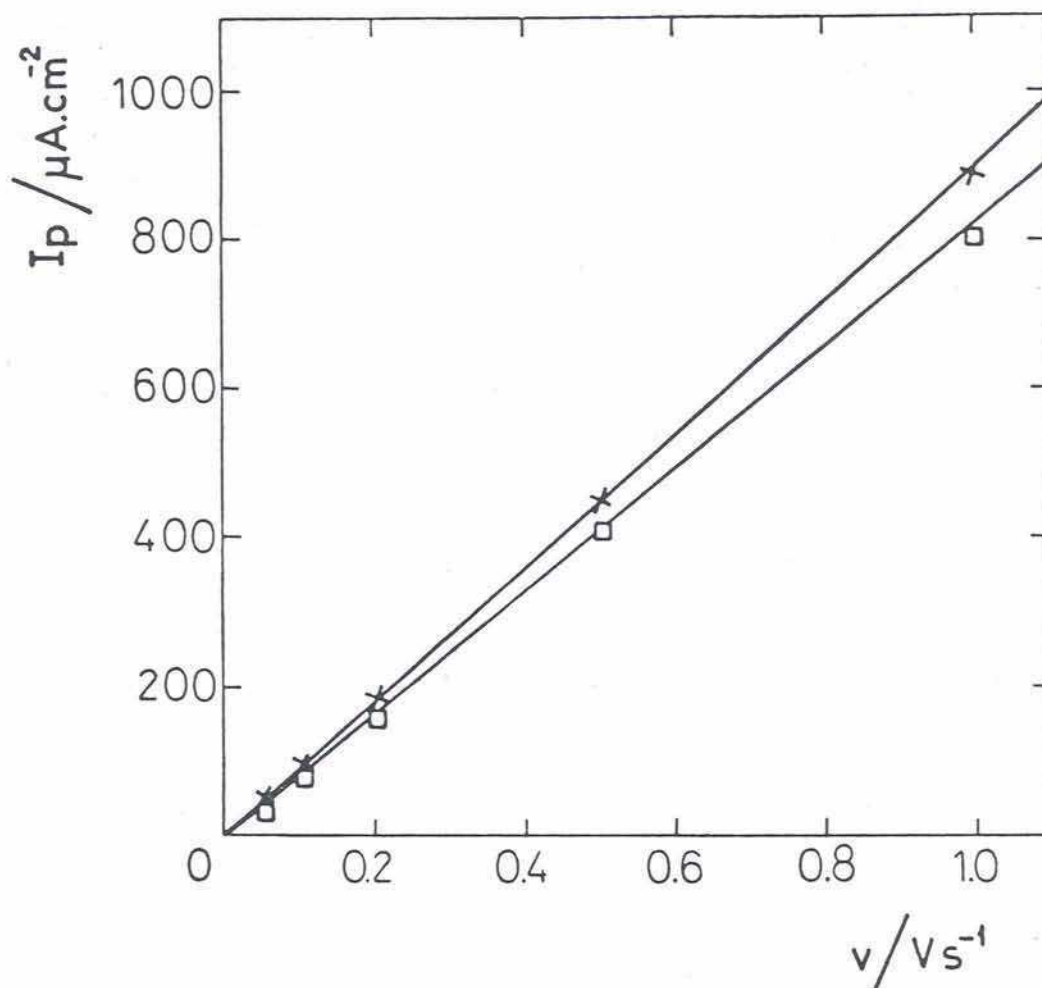


Figura 20. Corriente de pico en función de la velocidad para: (X) $\theta = 0$; (\square) $\theta \approx 0,13$.

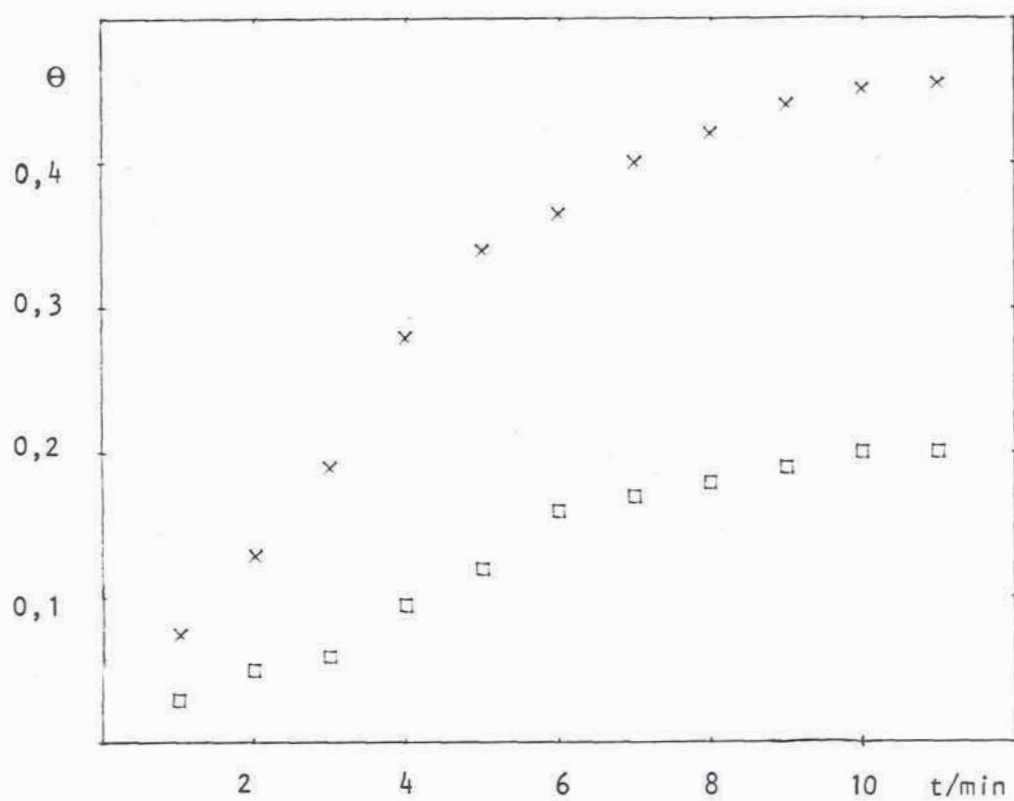


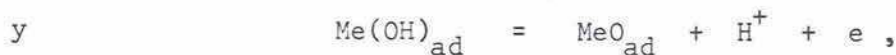
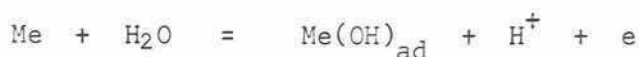
Figura 21. Cubrimientos en Pt/ClO^- 1 M, $E = 0,70$ V;
 (□) calculados por integración, (X) con i_p .

4.3 Discusión

Tal como es generalmente aceptado en la literatura^{38,97}, se parte de admitir que los efectos de bloqueo son debidos a la presencia de aniones adsorbidos durante la espera a potencial constante en la región de doble capa. Siendo así, la disminución de la corriente y -por ende- de la carga permite determinar el grado de cubrimiento a través del método presentado aquí o del utilizado en el capítulo anterior. Ambos, sin embargo, presentan algunas dificultades en el análisis y en las suposiciones en que se basan, las cuales se discuten a continuación.

La primera cuestión es la validez de la suposición de que la superficie se halla libre de aniones durante los barridos estacionarios. Es sabido⁴³ que, aún a altas velocidades de barrido, para las cuales los aniones no tendrían, en principio, tiempo de adsorberse, la respuesta en corriente muestra una dependencia con la naturaleza del anión; sin embargo, la carga de la monocapa para especies del tipo "MeO" son similares. Por esta razón puede postularse que, en estas condiciones, la influencia de los aniones en la forma de la respuesta voltamperométrica se debe a algún efecto cinético distinto del efecto de bloqueo por cubrimiento de la superficie.

Otro punto es la utilización de la ecuación (II.11). Como ya se mencionara (sec. 1.2.3, cap. II), uno de los problemas es la determinación de la carga de la capa completa de una especie de óxido superficial, generalmente MeO, para metales que no electrosorben átomos de hidrógeno (como el oro). Asimismo, el cubrimiento de aniones calculado dependerá, si no se introducen suposiciones adicionales, de a cual especie del óxido se le atribuye la disminución de carga. En efecto, si se acepta que deben existir por lo menos dos especies superficiales, según



la carga teórica para una monocapa de $\text{Me(OH)}_{\text{ad}}$ será la mitad de la requerida para una de MeO_{ad} ; como en muchos casos la disminución de carga se desarrolla en la región de potenciales que correspondería al Me(OH) ^{38,137},

θ variará en un factor 2 si se lo calcula con la carga del MeOH_{ad} o con la del MeO_{ad} . Lo que se observa experimentalmente, para el caso de oxoaniones sobre platino, es que los cubrimientos calculados con la carga de MeO coinciden razonablemente con los determinados por otros métodos, como radiotrazadores y corrimientos isoeléctricos^{6 38}. Esto impone algunas dudas sobre la existencia de una monocapa completa de PtOH ; obsérvese que para que ambos cálculos coincidan debería aceptarse que los aniones bloquean el doble de sitios para el " PtOH " que para el " PtO ", lo cual en cierta forma sería contradictorio ya que, en este esquema, tanto la monocapa de PtOH como la de PtO aceptan el mismo número de sitios superficiales Γ_s ; sin embargo, en el caso de los iones halogenuro parecería hallarse concordancia cuando se utiliza la carga de " PtOH "³⁸. Esta contradicción podría superarse si se admite que el " PtOH " es en realidad una especie con $z=2$ y una estructura superficial distinta, tal que se estabiliza para $\Gamma_s/2$.

Por otra parte, el método propuesto aquí tampoco está libre de dificultades en su interpretación. Estas provienen, por un lado, del esquema cinético propuesto para el primer pico, que es necesariamente sencillo dado que con otros esquemas las ecuaciones serían inmanejables. Sin embargo, en favor del método está el hecho de que la representación cinética debe tener propiedades definidas en una serie de parámetros experimentales, como ser $dE_p/d\ln v$, di_p/dv , etc. Por otro lado, los grados de cubrimiento obtenidos están referidos al valor de la carga de la monocapa resultante del propio análisis cinético, que varía para los distintos casos estudiados (véase tabla V.3), y para superar este inconveniente (y calcular las concentraciones superficiales) es necesario conocer el número de sitios bloqueados por cada anión.

Para hacer una comparación más precisa entre los dos métodos se requieren las concentraciones superficiales, las que pueden ser obtenidas, teniendo en cuenta las consideraciones precedentes, según:

a) para los θ obtenidos por integración de las cargas, tomando

$$\Gamma_s = Q_{\text{MeO}}/2F ; \text{ y}$$

b) para el método propuesto, si se observan las cargas de las monocapas obtenidas de la di_p/dv (véase Tabla V.3), es razonable suponer $z=1$ y entonces $\Gamma_s = S/F$. Los resultados se reúnen en la tabla V.4, y en las figuras

TABLA V.3

Parámetros resultantes del análisis del pico de corriente

Sistema	$(\partial E_p / \partial \ln v)_{v > 0,1 \text{ V.s}^{-1}}$ (V)	S ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	f	$S_{\text{corr}}^{(a)}$ ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	Q^o ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)	$Q_{\text{corr}}^{(a)}$ ($\mu\text{C.cm}^{-2}$)
H ₂ SO ₄ /Au	0,12	286 380 ^b	-0,6	180 240 ^b	670 "	440 "
HClO ₄ /Au	0,12	233	-	146	650	440
HClO ₄ /Pt	reversible ^c	110	0,49	50	-	440

(a) - Corregidos por rugosidad; los factores de rugosidad son:

$$f_{r,\text{Au}} = 1,6; f_{r,\text{Pt}} = 2,1$$

(b) - Suponiendo que el proceso es reversible. ($v < 0,1 \text{ V.s}^{-1}$).

(c) - Dentro del rango de velocidades de trabajo.

TABLA V.4

COMPARACION DE Γ SEGUN AMBOS METODOS

Sistema Au/ ClO_4^-

t/min	θ_{int}	$\Gamma_{\text{int}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$	θ_{cal}	$\Gamma_{\text{cal}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$
1	0,072	1,64	0,105	1,58
2	0,094	2,14	0,193	2,92
3	0,14	3,19	0,25	3,78
6	0,18	4,10	0,40	6,05

Sistema Au/ HSO_4^-

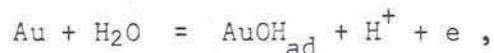
t/min	θ_{int}	$\Gamma_{\text{int}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$	θ_{cal}	$\Gamma_{\text{cal}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$
0,33	0,050	1,10	0,036	0,89
1	0,12	2,70	0,088	2,19
4	0,29	6,60	0,22	5,47
8	0,37	8,14	0,32	7,95

Sistema Pt/ ClO_4^-

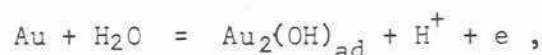
t/min	θ_{int}	$\Gamma_{\text{int}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$	θ_{cal}	$\Gamma_{\text{cal}}/10^{-10}\text{mol.cm}^{-2}$
1	0,03	0,68	0,075	0,34
2	0,05	1,14	0,13	0,67
3	0,06	1,36	0,19	0,98
4	0,10	2,16	0,28	1,45
5	0,12	2,74	0,34	1,76
6	0,16	3,65	0,37	1,89
7	0,17	3,88	0,40	2,07
8	0,18	4,11	0,42	2,18
9	0,19	4,35	0,44	2,28
10	0,20	4,56	0,45	2,33
11	0,20	4,56	0,455	2,36

22 a 24 se los compara para los tres sistemas considerados. Se aprecia que las concentraciones superficiales de aniones sobre oro muestran en general buena concordancia.

Por otra parte, se observa para el caso de HSO_4^-/Au que el valor de la carga de la monocapa (Tabla V.3) indicaría que el proceso asociado al primer pico sería

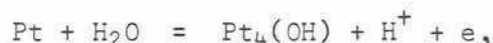


cuya carga teórica sería $220 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$, mientras que el mismo resultado para ClO_4^-/Au llevaría al siguiente proceso superficial:



con una carga teórica de $110 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Esta diferencia de mecanismos puede ayudar en parte a comprender porqué la cinética que describe el primer pico es más sensible a la velocidad de barrido y su irreversibilidad se hace aparente a velocidades de barrido menores con perclorato. Posiblemente la estabilidad del $\text{Au}_2(\text{OH})$ no sea demasiado grande y conduzca al AuOH por un mecanismo de intercambio de posiciones ("place exchange"), que resulta favorecido en presencia de bisulfato.

Para el caso de platino en medio perclórico los valores calculados a partir de las corrientes de pico difieren de los obtenidos por integración. De acuerdo con los conceptos expuestos por Conway y col.⁴³, los primeros estadios de la formación de óxidos superficiales en platino estarían representados por



con $S = 55 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ seguida de



totalizando una carga de $110 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$. Estas reacciones serían responsables de los dos primeros picos anódicos; las especies $\text{Pt}_4(\text{OH})$ y $\text{Pt}_2(\text{OH})$ corresponden a distintas estructuras superficiales (véase ref.⁴³ para un esquema). Estos procesos estarían seguidos de



con el cual se completaría la carga de la monocapa de PtOH en sentido convencional, de $220 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$.

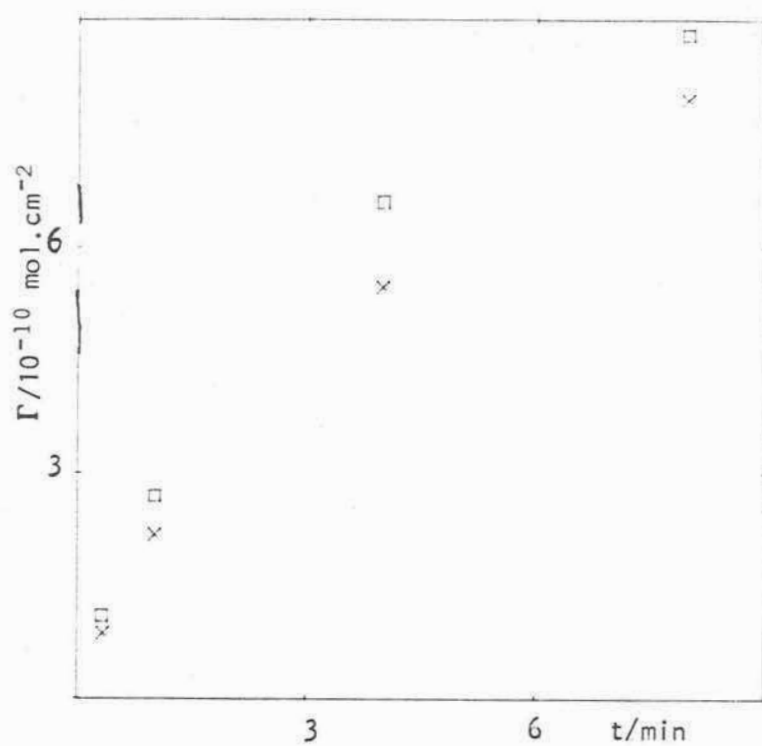


Figura 22. Concentraciones superficiales calculadas por:
 (\square) Integración.
 (\times) Corrientes de pico.
 Sistema Au/HSO_4^- .

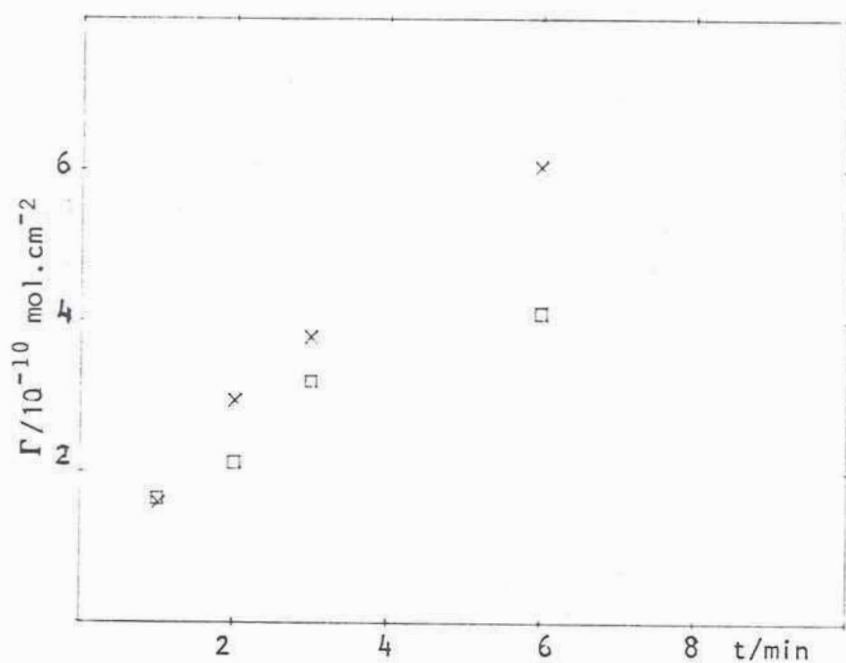


Figura 23. Idem para el sistema Au/ClO_4^-

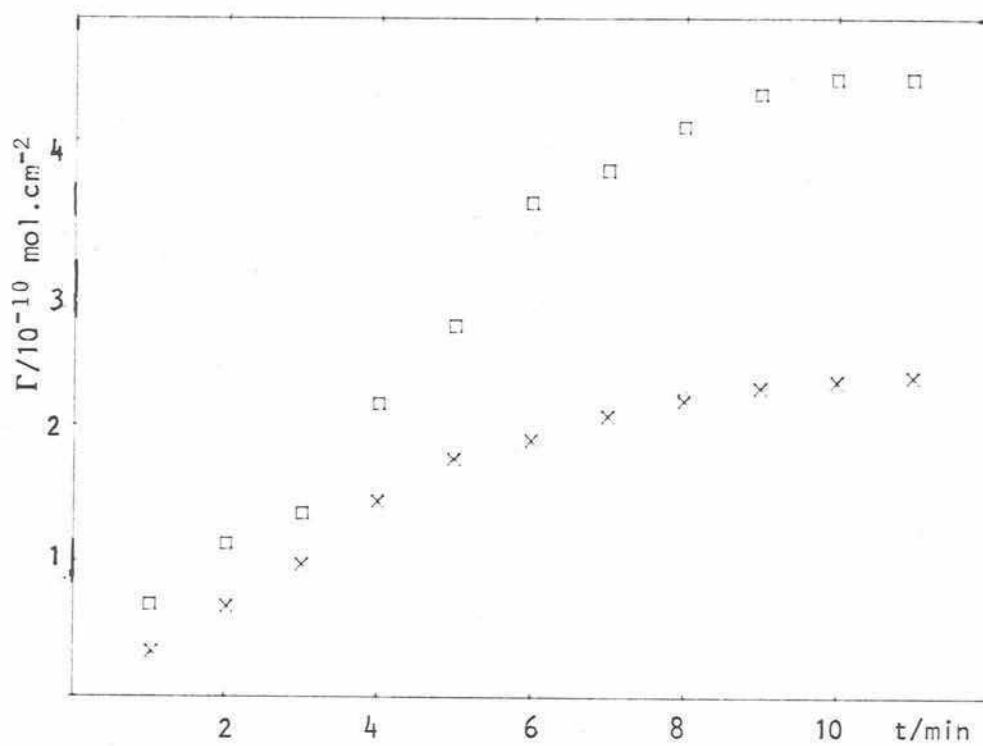


Figura 24. Concentraciones superficiales para el sistema Pt/ClO_4^- calculadas por: (□) integración; (X) corrientes.

Asimismo está claro, por las coincidencias entre distintos métodos apuntadas anteriormente, que los oxoaniones producen un efecto de bloqueo para todas las especies "PtOH" cualquiera sea su estructura superficial. En este sentido, este análisis cinético coincide con el propuesto por Conway ⁴³ en el sentido que el primer pico tiene una carga de alrededor de $55 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$; si se acepta entonces la estructura $\text{Pt}_4(\text{OH})$ para el primer pico en platino es lógico que el efecto de los aniones no se manifieste enteramente ya que muchos pueden situarse en posiciones tales que no bloqueen la formación del $\text{Pt}_4(\text{OH})$. Por estas razones la concentración superficial obtenida en base a las corrientes resultaría menor, como realmente se observa de la tabla V.4; más aún, el hecho de que la relación con los valores obtenidos por integración sea de 1 a 2 lleva a pensar que el $\text{Pt}_4(\text{OH})$ involucra la mitad de los sitios de adsorción de aniones. Además, los que no ocupen sitios de $\text{Pt}_4(\text{OH})$ manifestarán su presencia inhibiendo $\text{Pt}_2(\text{OH})$ y a potenciales mayores, PtOH , en menor proporción. En base a estas consideraciones puede decirse que estos resultados aportan fuertes evidencias en favor del mecanismo propuesto por Conway.

Un análisis completo de este caso debería hacerse deconvolucionando la corriente para los picos O_{A1} , O_{A2} y O_{A3} y aplicándoles las ecuaciones deducidas aquí. Sin embargo este procedimiento es complejo y bastante especulativo, ya que es muy dificultoso separar los picos con precisión razonable como para encarar un cálculo cuantitativo.

5. Conclusiones

Se encuentra que el método propuesto esulta adecuado para el cálculo de concentraciones superficiales, aunque debe tenerse en cuenta el comportamiento cinético de la reacción de electrosorción utilizada en la medida. Por otra parte, el cálculo a través de las cargas también puede ser afectado, en alguna extensión, por dicho comportamiento. En el caso del platino, la aplicación del método propuesto conduce a evidencias en favor del mecanismo de Conway para la electrosorción de oxígeno.

Del presente estudio de los métodos para evaluar concentraciones superficiales surge que, aún para un mismo método experimental, se pueden

obtener distintos resultados, y éstos a su vez dependen del conocimiento de las reacciones electroquímicas involucradas en la determinación. Esto plantea la conveniencia de utilizar más de una técnica experimental, especialmente cuando es de interés obtener valores absolutos de las concentraciones superficiales; si se trata de valores relativos, sin embargo, esto puede soslayarse, ya que se observa que las características generales se reproducen en los distintos métodos.

Addendum

Un trabajo recientemente publicado de M. P. Soriaga y A. T. Hubbard (J. Electroanal. Chem., 167(1984)79) aporta evidencias en favor de la necesidad de comparar distintas técnicas. Estos autores investigan la adsorción de compuestos aromáticos sobre platino, comparando resultados obtenidos mediante coulombimetría en celda de capa delgada con otros previos usando oxidación anódica y disminución de carga en la zona de electrosorción de hidrógeno, y encuentran que características significativas del proceso no eran detectadas (o a lo sumo en limitada extensión) por los dos últimos métodos. Esto ~~hace~~ ~~surgir~~ dudas sobre la técnica generalmente aplicada, para el caso de aniones, de medir diferencias de carga de electrosorción de oxígeno; pero debe notarse que, de los inconvenientes señalados por Soriaga y Hubbard, los más importantes provienen de la naturaleza de las moléculas orgánicas estudiadas y son inexistentes si se trabaja con aniones inorgánicos.

Dominio Patada

Rosalia Velez

BIBLIOGRAFIA

- 1 - A. Slygin y A. N. Frumkin, Acta Physicochim. URSS 3(1953)791.
- 2 - A. Slygin, A. N. Frumkin y W. Medwedowsky, ibid. 4(1936)911.
- 3 - A. N. Frumkin y A. Slygin, ibid. 5(1936)819.
- 4 - N. A. Balashova y V. E. Kazarinov, en "Electroanalytical Chemistry", editada por A. Bard, Vol. 3, pág. 135. M. Dekker, N. Y., 1969.
- 5 - "Electrosorption", editada por E. Gileadi, Plenum Press, N. Y., 1967.
- 6 - G. Horanyi, Electrochim. Acta, 25(1980)43.
- 7 - R. Müller, en "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", editada por P. Delahay y C. W. Tobias, Vol. 9, Interscience N. Y., 1969.
- 8 - Y. C. Chiu y M. A. Genshaw, J. Phys. Chem., 72(1968)4325.
- 9 - Y. C. Chiu y M. A. Genshaw, ibid., 73(1969)357.
- 10 - W. Paik, M. A. Genshaw y J. O'M. Bockris, ibid., 74(1970)4266.
- 11 - E. A. MOelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", 2^a ed., Pergamon Press, N. Y. 1961 (cap. IX).
- 12 - R. Adzic, E. Yeager y B. D. Cahan, J. Electroanal. Chem., 85(1977)267.
- 13 - L. S. Kanevskii, A. M. Skundin y E. I. Kruscheva, Soviet Electrochem., 13(1977)1617.
- 14 - P. Delahay, "Double Layer and Electrode Kinetics", Interscience, N. Y., 1965, cap. 2.
- 15 - loc. cit., cap. 5.
- 16 - loc. cit., cap. 6.
- 17 - D. Mohilner, en "Electroanalytical Chemistry", editada por A. Bard, Vol. 1, cap. 3. M. Dekker, N. Y., 1967.
- 18 - D. C. Grahame y R. W. Whitney, J. Am. Chem. Soc., 64(1942)1548.
- 19 - D. C. Grahame y B. A. Soderberg, J. Chem. Phys., 22(1954)449.
- 20 - A. N. Frumkin, O. A. Petrii y R. V. Marvet, J. Electroanal. Chem., 12(1966)504.
- 21 - A. N. Frumkin, N. A. Balashova V. E. Kazarinov, J. Electrochem. Soc., 113(1966)1011.
- 22 - A. N. Frumkin, O. A. Petrii, A. Kossaya, V. Entira y V. Topolev, J. Electroanal. Chem., 16(1968)175; 17(1968)244.

- 23 - W. N. Hansen, J. Electroanal. Chem., 150(1983)133.
- 24 - A. N. Frumkin y O. A. Petrii, Electrochim. Acta, 15(1970)391.
- 25 - A. D. Obrucheva, Zh. Fiz. Khim., 32(1958)2155.
- 26 - A. N. Frumkin, Electrochim. Acta, 5(1961)266.
- 27 - O. A. Petrii y Yu. G. Kotlov, Elektrokhimiya 4(1968)1256.
- 28 - O. A. Petrii, Nguyen van Tue y Yu. G. Kotlov, Soviet Electrochem., 5(1969)1048.
- 29 - S. Ya. Vasina y O. A. Petrii, Soviet Electrochem., 6(1970)231.
- 30 - O. A. Petrii, S. Ya. Vasina y A. N. Frumkin, Soviet Electrochem., 7(1971)402.
- 31 - O. A. Petrii y D. A. Sveshnikova, ibid., 12(1976)912.
- 32 - B. B. Damaskin, O. A. Petrii y V. V. Batrakov, "Adsorption of Organic Compounds on Electrodes", Plenum Press, N. Y., 1971.
- 33 - A. N. Frumkin y O. A. Petrii, Electrochim. Acta, 20(1975)347.
- 34 - S. Gilman, J. Phys. Chem., 68(1964)2098, 2112.
- 35 - Ya. Veber, D. Pirtskhalava, Yu. B. Vasiliev y V. S. Bagotskii, Soviet Electrochem., 5(1969)975.
- 36 - I. Weber, Yu. B. Vasiliev y V. S. Bagotskii, Soviet Electrochem., 5(1965)290.
- 37 - I. I. Labrovskaya, V. I. Lukyanycheva y V. S. Bagotsky, ibid., 5(1969) 535.
- 38 - V. S. Bagotsky, Yu. B. Vasiliev, I. Weber y J. N. Pirtskhalava, J. Electroanal. Chem., 27(1970)31.
- 39 - M. I. Florit, Tesis, UNLP, 1981.
- 40 - M. I. Florit, M. E. Martins y A. J. Arvia, J. Electroanal. Chem., 151(1983), 209.
- 41 - B. D. Kurnikov, A. I. Zhurin, Yu. B. Vasiliev y V. S. Bagotsky, Soviet Electrochem., 8(1972) 1603.
- 42 - M. S. Chemeris, A. G. Stromberg y Yu. B. Vasiliev, Soviet Electrochem., 4(1975)515.
- 43 - H. Argenstein-Kozlowska, B. E. Conway y W. B. A. Sharp, J. Electroanal. Chem., 43(1973)9.
- 44 - R. Parsons, J. Electroanal. Chem., 150(1983)51.

- 45 - A. Hamelin y J. P. Bellier, *Surf, Sci.* 78(1978)159.
- 46 - J. P. Bellier, Tesis, Universidad de París, 1980.
- 47 - M. W. Breiter, *Electrochim. Acta*, 8(1963)925.
- 48 - M. W. Breiter, *ibid.*, 9(1964)827.
- 49 - V. E. Kazarinov y N. A. Balashova, *Doklady Akademii Nauk URSS*, 157 (1964)1174.
- 50 - V. E. Kazarinov, O. A. Petrii, V. V. Topolev y A. V. Losev, *Soviet Electrochem.*, 7(1971)1321.
- 51 - D. A. Sveshnikova, V. E. Kazarinov y O. A. Petrii, *Soviet Electrochem.*, 13(1977)1289.
- 52 - O. A. Petrii, A. V. Ushmaev y T. Y. Safonova, *Soviet Electrochem.*, 13 (1977)1732.
- 53 - S. Ya. Vasina, V. E. Kazarinov y O. A. Petrii, *ibid.*, 14(1978)63.
- 54 - V. E. Kazarinov y E. A. Ponomarenko, *ibid.*, 14(1978)156.
- 55 - M. I. Kuleznava, N. A. Balashova y V. E. Kazarinov, *ibid.*, 14(1978)106.
- 56 - V. E. Kazarinov, B. I. Podlovchenko, E. A. Kolyadko y V. N. Andreev, *J. Electroanal. Chem.*, 148(1983)241.
- 57 - G. Horanyi, J. Solt y F. Nagy, *ibid.*, 31(1971)95.
- 58 - G. Horanyi y E. M. Rizmayer, *ibid.*, 36(1972)496.
- 59 - G. Horanyi y E. M. Rizmayer, *ibid.*, 93(1978)183.
- 60 - G. Horanyi y G. Vértés, *ibid.*, 51(1974)417.
- 61 - G. Horanyi, G. Inzelt y E. M. Rizmayer, *ibid.*, 98(1979)105.
- 62 - G. Horanyi, J. Solt y G. Vértés, *ibid.*, 32(1971)271.
- 63 - G. Horanyi y G. Vértés, *ibid.*, 45(1973)295.
- 64 - G. Horanyi, *ibid.*, 55(1974)45.
- 65 - M. I. Temkin, *Zhur. Fiz. Khim.*, 15(1941)296.
- 66 - S. Roginsky y J. Zeldovitch, *Acta Physicochim. URSS*, 1(1934)554.
- 67 - M. I. Florit, M. E. Martins y A. J. Arvía, *Anal. Asoc. Qca. Arg.*, 71(1983)361.
- 68 - L. Formaro y S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 15(1970)729.
- 69 - V. E. Kazarinov y N. A. Balashova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30(1965)4184.
- 70 - Yu. V. Alekseev, Yu. A. Popov y Ya. M. Kolotyrskin, *Soviet Electrochem.*, 12(1976)1620.
- 71 - N. A. Balashova, N. T. Gorokhova y M. I. Kulezneva, *ibid.*, 4(1968)787.

- 72 - R. K. Burshtein, H. G. Pshenichnikov y L. A. Sevchenko, *ibid.*, 5(1969)300.
- 73 - O. A. Petrii, A. N. Frumkin y Yu. G. Kotlov, *ibid.*, 5(1969)476.
- 74 - J. O'M. Bockris, S. D. Argade y E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 14(1969) 1259.
- 75 - D. R. Flinn, M. Rosen y S. Schuldiner, *Coll. Czes. Chem. Comm.*, 36(1971) 454.
- 76 - S. Schuldiner y M. Rosen, *J. Electrochem. Soc.*, 118(1971)1138.
- 77 - P. N. Ross Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 76(1977)139.
- 78 - J. C. Huang, W. E. O'Grady y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 124(1977) 1732.
- 79 - R. F. Lane y A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 79(1975)808.
- 80 - G. Horanyi y E. M. Rizmayer, *J. Electroanal. Chem.*, 83(1977)367.
- 81 - Yu. M. Tyurin, L. A. Smirnova, V. I. Nauman y I. A. Korshunov, *Soviet Electrochem.*, 14(1978)414,692,693.
- 82 - A. Wieckowski, J. Sobkowski, P. Zelena y K. Franaszczuk, *Electrochim. Acta*, 26(1981)1111.
- 83 - E. Budenskii, T. Vitanov, E. S. Sebastyanov y A. Popov, *Soviet Electrochem.*, 5(1969)79.
- 84 - T. Vitanov, A. Popov y E. S. Sebastyanov, *ibid.*, 10(1974)330;12(1976)557.
- 85 - A. G. Zelinsky y R. Yu. Bek, *ibid.*, 14(1978)1583.
- 86 - A. V. Shlepakov y E. S. Sebastyanov, *ibid.*, 14(1978)156.
- 87 - A. Hamelin y J. P. Bellier, *J. Electroanal. Chem.*, 41(1973)179.
- 88 - C. Nguyen van Huong, J. Clavillier y H. Bonnemay, *ibid.*, 65(1975)531.
- 89 - G. Horanyi y E. M. Rizmayer, *ibid.*, 152(1983)211.
- 90 - G. Horanyi y E. M. Rizmayer, *ibid.*, 149(1983)221; 154(1983)281.
- 91 - G. Valette y A. Hamelin, *ibid.*, 45(1973)301.
- 92 - G. Valette, A. Hamelin y R. Parsons, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 113(1978)71.
- 93 - G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, 132(1982)311.
- 94 - J. Clavilier y C. Nguyen van Huong, *ibid.*, 41(1973)193.
- 95 - E. M. Lazarova, *Soviet Electrochem.*, 14(1978)1131.
- 96 - E. M. Lazarova, *ibid.*, 18(1982)1475.
- 97 - D. M. Novak y B. E. Conway, *J. C. S. Faraday I*, 71(1981)2341.
- 98 - A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, N. Grigoriev y I. Bagotskaya, *Electrochim. Acta*, 19(1974)69.

- 99 - A. N. Frumkin, B. B. Damaskin, I. Bagotskaya y N. Grigoriev, *ibid.*, 19(1974)75.
- 100 - T. P. Brintseva y B. N. Kabanov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 37(1963)1409.
- 101 - I. V. Shimonis, A. A. Rakov y V. I. Veselovskii, *Soviet Electrochem.*, 6(1970)150.
- 102 - D. D. MacDonald, "Transient Techniques in Electrochemistry", Plenum Press, N. Y. 1977, pag. 22.
- 103 - *loc. cit.*, pag. 30.
- 104 - B. E. Conway, H. Argenstein-Kozłowska, W. B. A. Sharp y E. E. Cridle, *Anal. Chem.* 45(1973)1331.
- 105 - B. D. McNicol, R. Miles y R. T. Short, *Electrochim. Acta*, 28(1983)1285.
- 106 - D. T. Sawyer y J. L. Roberts Jr., "experimental Electrochemistry for Chemists", Interscience, N. Y. 1974.
- 107 - R. Parsons y F. G. R. Zobel, *Trans. Far. Soc.* 62(1966)3511.
- 108 - N. Berezina y N. V. Nikolaeva-Fedorovich, *Elektrokhimiya*, 3(1967)3.
- 109 - D. A. Jenkins y C. J. Weedon, *J. Electroanal. Chem.*, 31(1971)13.
- 110 - J. A. VonFraunhofer y C. H. Banks, "Potenciostats and its Application", Butterworths, London 1972.
- 111 - D. R. Gabe, *Corros. J.*, 7(1972)236.
- 112 - Princeton Applied Research, "Model 173 Potentiostat/Galvanostat Operating and Service Manual"; "Model 175 Universal Programmer Operating and Service Manual", Princeton 1978.
- 113 - Hewlett-Packard Corp., "6940B Multiprogrammer Operating and Service Manual".
- 114 - IEEE Standard 488-1978: "Digital Interface for Programmable Instrumentation", The IEEE Inc., N. Y. 1978.
- 115 - A. Capon y R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 39(1972)275.
- 116 - A. J. Arvía y M. C. Giordano, "Electrocatalisis-Aspectos Básicos y sus Aplicaciones", Fund. para la Educ., la Ciencia y la Cult., Buenos Aires, 1982, pag. 176.
- 117 - B. E. Conway, "Theory and Principles of Electrode Processes", Ronald Press, N. Y. 1965.
- 118 - L. Formaro y S. Trasatti, *Anal. Chem.*, 40(1968)1060.

119. - B. E. Conway y D. M. Novak, J. C. S. Faraday I, 75(1979)2454.
- 120 - D. G. Peters y J. J. Lingane, J. Electroanal. Chem. , 4(1962)193.
- 121 - S. Ross y J. P. Olivier, "On Physical Adsorption", Interscience, N. Y. 1964 (cap. I).
- 122 - D. V. Kokoulina, Yu. J. Krasovitskaya y L. I. Krishtalik, Soviet Electrochem., 7(1971)1105
- 123 - V. Lobo y M. Teixeira, Electrochim. Acta, 24(1979)565.
- 124 - B. E. Conway y E. Gileadi, Can. J. Chem., 42(1964)90.
- 125 - H. Ibach y S. Lehwald, Surf. Sci., 91(1980)187.
- 126 - G. B. Fischer y J. L. Gland, Surf. Sci., 94(1980)446.
- 127 - A. B. Andersen, Surf. Sci., 105(1981)159.
- 128 - J. E. Desnoyers y C. Jolicoeur, en "Modern Aspects of Electrochemistry", editada por J. O'M. Bockris y B. E. Conway, Vol. 5, cap. I, Plenum, N. Y. 1969.
- 129 - T. N. Andersen y J. O'M. Bockris, Electrochim. Acta, 9(1964)347.
- 130 - J. R. González Maroto, Tesis, La Plata 1976.
- 131 - J. R. González Maroto, D. Posadas y A. J. Arvía, J. Phys. Chem., 81(1977)2686.
- 132 - M. I. Sosa, D. Posadas y A. J. Arvía, 137(1982)307.
- 133 - T. L. Hill, "Introducción a la Termodinámica Estadística", Paraninfo, Madrid, 1970.
- 134 - S. Srinivasan y E. Gileadi, Electrochim. Acta, 11(1966)321.
- 135 - J. M. Hale y R. Greef, ibid., 12(1967)1409.
- 136 - H. Argenstein-Kozłowska, J. Klinger y B. E. Conway, J. Electroanal. Chem., 75(1977)45,61.
- 137 - H. Argenstein-Kozłowska y B. E. Conway, ibid., 95(1979)1.
- 138 - A. Ralston y H. S. Wilf, "Mathematical Methods for Digital Computers", J. Wiley, N. Y., 1967, vol. I.
- 139 - S. Gilman, J. Phys. Chem., 67(1963)78,1898.
- 140 - R. Payne, J. Electroanal. Chem., 41(1973)277.
- 141 - D. J. Schiffrin, Trans. Far. Soc., 67(1971)3318.